

**Einfluß der atomaren Ordnung auf Supraleitung und
elektrischen Widerstand in A15-Verbindungen verschiedener
Valenzelektronenzahl pro Atom-Schwerionenbestrahlung
von Nb_3Al , Nb_3Sn , Mo_3Ge , Mo_3Si und Mo-Re
bei tiefen Temperaturen**

von
MANFRED LEHMANN
aus Coburg

1981 #383



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546222_0010

Einfluß der atomaren Ordnung auf Supraleitung
und elektrischen Widerstand in A15-Verbindungen
verschiedener Valenzelektronenzahl pro Atom
- Schwerionenbestrahlung von Nb_3Al , Nb_3Sn , Mo_3Ge ,
 Mo_3Si und Mo-Re bei tiefen Temperaturen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Manfred Lehmann

aus Coburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 09. Oktober 1981

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Professor Dr. G. Saemann-Ischenko

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. H.C. Freyhardt
Universität Göttingen

Für Renate

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einführung in die Problematik	1
B. Eigenschaften der A15-Verbindungen	4
I. Die A15-Struktur	4
II. Atomare Ordnung - Stabilitätsbereich der A15-Phase und Stöchiometrie	8
1. Typische A15-Verbindungen ($e/a = 4.50 - 4.75$)	8
2. Atypische A15-Verbindungen ($e/a \approx 6.4$)	12
3. Verbindungen aus dem Tal des Matthias-Plots ($e/a = 5.5$)	14
III. Elektron-Phonon-Kopplung, Zustandsdichte an der Fermikante und T_C	15
IV. Elektronische Eigenschaften, Bandstruktur	17
V. Weitere Eigenschaften	21
C. Experimente	22
I. Meßmethoden	22
1. Bestimmung der Schichtdicke und Probenzusammensetzung	22
2. Widerstandsmessung	26
3. Temperaturmessung, T_C - und T_ϕ -Bestimmung	27
4. Steigung des kritischen Feldes in der Nähe von T_C : $(dH_{C2}/dT)_T = T_C$	27
II. Probenmaterialien, Herstellung und Charakterisierung	29
1. Nb_3Al ($e/a = 4.50$)	29
2. Nb_3Sn ($e/a = 4.75$)	32
3. Mo_3Ge ($e/a = 5.50$)	32
4. Mo_3Si ($e/a = 5.50$)	33
5. $Mo-Re$ ($e/a \gtrsim 6.22$)	35
a) Das System Mo-Re	35
b) Probenpräparation	35

	Seite
III. Tieftemperaturbestrahlung	40
IV. Defektproduktion von Schwerionen mit 0.5 - 2 MeV/Nukleon	40
1. Allgemeines	40
2. Defektproduktion und Fernordnungsgrad	45
3. Anwendung auf die untersuchten A15- Verbindungen	47
D. Ergebnisse der Tieftemperaturbestrahlung und Erholung bis 290 K - T_C und ϱ	51
I. Hoch- T_C -A15-Verbindungen Nb_3Al und Nb_3Sn	51
II. Matthias-Tal A15-Verbindungen	61
1. Mo_3Ge	61
2. Mo_3Si	69
III. Atypische A15-Verbindungen aus dem System Mo-Re	75
E. Diskussion der Meßergebnisse	82
I. Der elektrische Widerstand in A15-Verbindungen	82
1. Die Bloch-Boltzmann-Theorie	82
2. Die Formel von Woodard und Cody	86
3. Das Verhalten bei tiefen Temperaturen	90
4. Das Verhalten bei hohen Temperaturen - Shunting Formel	98
5. Der Bereich hoher Schädigung - Negative Temperaturkoeffizienten	104
II. Kritische Temperatur und Zustandsdichte an der Fermikante - Modell der Lebensdauer- verbreiterung elektronischer Zustände	106
1. Berechnung von γ bzw. $N(E_F)$ für Nb_3Sn	106
2. Das Modell der Lebensdauer- verbreiterung elektronischer Zustände	115
3. Einfluß der Bestrahlung auf $N(E_F)$ in den anderen untersuchten A15-Materialien	120

	Seite
a) Nb_3Al	120
b) Mo_3Ge	125
c) Mo_3Si	136
d) $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$	136
III. Berechnung der kritischen Felder und intrinsischer Supraleitungseigenschaften	137
IV. Der Bereich hoher Schädigung	149
F. Der Einfluß der atomaren Ordnung	154
I. Defektmodelle	154
II. Ergebnisse der Theorie von J. Appel (1976)	156
III. Anwendung auf die untersuchten A15- Verbindungen	159
1. Nb_3Al	159
2. Nb_3Sn	163
3. Nb_3Ge und Mo_3Si	167
4. $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$	170
G. Folgerungen aus den Ergebnissen im Hinblick auf universelles Defektverhalten	172
H. Zusammenfassung	177
I. Literaturverzeichnis	182

A. Einführung in die Problematik

Die Kombination der höchsten heute bekannten kritischen Übergangstemperaturen T_C bis 23 K (Nb_3Ge) mit hohen kritischen Magnetfeldern bis 44 T ($Nb_3(AlGe)$) und die hervorragende Stromtragfähigkeit mit Stromdichten $j_C > 10^6$ A/cm² begründet das starke technische und wissenschaftliche Interesse an der Substanzklasse mit A15-Gitterstruktur. Zur Zeit sind als technische Magnetmaterialien Nb_3Sn und V_3Ga verfügbar, um andere A15-Materialien in den für industrielle Fertigung benötigten Mengen herstellen zu können, müssen vor allem Nichtgleichgewichtsprozesse erforscht oder bekannte Herstellungsmethoden verallgemeinert werden (Flükiger, 1981; Freyhardt, 1981).

Da die supraleitenden Eigenschaften der A15-Verbindungen eng mit dem Grad der atomaren Ordnung verknüpft sind (van Reuth et al., 1966, 1967; Flükiger, 1972; Flükiger et al., 1980) ist die Untersuchung der Variation von T_C , Restwiderstand ρ und elektronischer Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad des Kristallgitters von Bedeutung für das Verständnis der außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

Eine hervorragende experimentelle Methode, den Ordnungsgrad an ein und derselben Probe zu ändern, ist die sukzessive Teilchenbestrahlung mit verschiedenen Dosen. Nachdem mit Hilfe von Tieftemperaturbestrahlungen gezeigt worden war, daß die Bestrahlungsdefekte in A15-Verbindungen raumtemperaturstabil sind (Besslein et al., 1975), wurden eine Vielzahl von Bestrahlungsexperimenten an A15-Verbindungen durchgeführt, mit schnellen Neutronen (Karkin et al., 1976; Brown et al., 1977; Francavilla et al., 1977; Moehlecke et al., 1978; Sweedler et al., 1977; Cox et al., 1980), Elektronen (Gurvitch et al., 1977; Rullier et al., 1980), Protonen (Voronova et al., 1978), α -Teilchen (Poate et al., 1975, 1976; Wiesmann et al., 1978), Schwerionen (Ischenko et al., 1972, 1977, 1978; Besslein et al., 1975; Besslein und Ischenko, 1976; Adrian et al., 1978; Müller et al., 1980; Lehmann et al., 1980, 1981, 1981a; Nölscher et al.,

1981; Pflüger und Meyer, 1979; Meyer und Linker, 1980) und Spaltprodukten (Bauer et al., 1975; Skvortsov et al., 1978). Die Messung möglichst vieler Probenparameter gleichzeitig als Funktion der Schädigung läßt Rückschlüsse auf die Eigenschaften der "idealen" Verbindung zu. Dazu kann mit Hilfe der Formel von Aronin (1954) die Bestrahlungsdosis in eine Änderung des Fernordnungsgrades der Probe umgerechnet und die Extrapolation auf ideale Ordnung durchgeführt werden. Die Bestrahlung mit Schwerionen einer Energie von 0.5 - 2 MeV pro Nukleon bietet den Vorteil einer hohen Schädigungseffektivität der Projektile bei Energieüberträgen unterhalb der Coulombbarriere, d.h. es werden keine Kernumwandlungen ausgelöst, die zu radioaktiven Proben führen. Wird die Bestrahlung, wie hier, bei tiefer Temperatur durchgeführt, so sind Diffusionsprozesse der Gitterdefekte stark behindert; die Defektstruktur ist "eingefroren" und bei der Durchführung eines Erholungsprogramms können mögliche Defektreaktionen studiert werden.

Die hohe Schädigungseffektivität der Schwerionen kann dazu benutzt werden, Neutronenstrahlenschäden zu simulieren, wie sie z.B. bei Verwendung von supraleitenden Materialien zum Plasmaeinschluß in Fusionsreaktoren im Laufe der Reaktorbetriebszeit entstehen. Der Effekt der Neutronenbestrahlung bei einer Betriebszeit von 20 Jahren wird mit Schwerionen in Stunden oder Tagen erreicht (Faktor 3000 - 15000, vgl. Fig. 17). Vergleicht man die Bestrahlungseffekte bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen und mit verschiedenen Projektilen, so zeigen alle typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen in Bezug auf die T_C - und Restwiderstandsänderungen ein "universelles" Verhalten (Sweedler et al., 1974; Poate et al., 1976). Das Absinken von T_C bis auf einen Sättigungswert wird immer begleitet von einem Absinken der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ (Müller, 1980). In dieser Arbeit wurden neben einem Beispiel aus der Gruppe der typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen (Nb_3Sn) und einem Verhältnis der Valenzelektronen pro Atom $e/a = 4.75$ Verbindungen mit anderem e/a untersucht, um nachzuprüfen, inwieweit

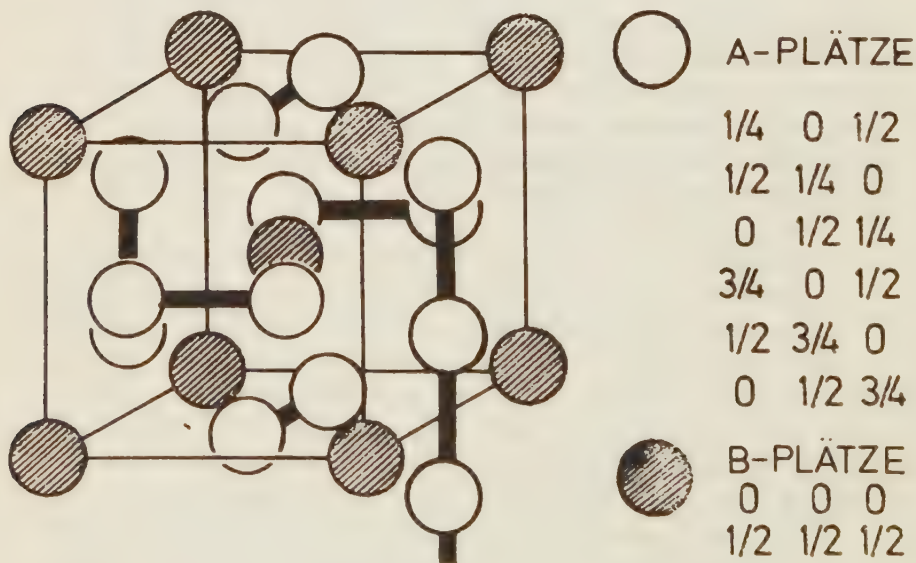
die obigen Anzeichen einer universellen Defektstruktur auf alle anderen A15-Verbindungen übertragen werden können. Untersucht wurden Nb_3Al ($e/a = 4.50$) ein Hoch- T_C -Supraleiter, der die Systematik der Nb_3X - ($\text{X} = \text{Nichtübergangsmetall}$) Verbindungen nicht befolgt (Fradin et al., 1976) und Mo_3Ge ($e/a = 5.50$) eine A15-Verbindung mit niedriger Sprungtemperatur, für die ein Ansteigen von T_C bei Bestrahlung mit α -Teilchen beobachtet wurde (Gurvitch et al., 1978). Bei Existenz eines Sättigungswertes des T_C -Anstiegs würde Mo_3Ge ein Verhalten zeigen, das einer Umkehrung des Verhaltens der typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen entspräche. Es wurde gezeigt, daß dies für Mo_3Ge nicht voll zutrifft (Lehmann et al., 1981), wohl aber für die isoelektronische A15-Verbindung Mo_3Si (Lehmann et al., 1981a; Lehmann und Saemann-Ischenko, 1981), für die bislang noch keine Bestrahlungsdaten vorlagen. Für die vierte untersuchte Substanz $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ ($e/a = 6.35$) lagen ebenfalls noch keine Ergebnisse von Teilchenbestrahlungen vor. Diese Verbindung zweier Übergangsmetalle gehört zu den sogenannten atypischen A15-Verbindungen ($e/a \approx 6.5$, vgl. B.II.2.), die, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, der Bezeichnung "atypisch" gerecht werden. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal ein Bestrahlungsexperiment an einer atypischen A15-Verbindung durchgeführt, bei dem die Variation mehrerer Parameter über einen großen Dosisbereich gemessen wurde.

B. Eigenschaften der A15-Struktur

Zusammenfassende Darstellungen der Eigenschaften der A15-Verbindungen finden sich u.a. in den Review-Artikeln von D. Dew-Hughes (1975), Yu. A. Izyumov und Z.Z. Kurmaev (1975, 1976) oder J. Muller (1980). Im folgenden Abschnitt werden einige Eigenschaften berichtet, die im Zusammenhang mit der Interpretation der Meßergebnisse dieser Arbeit von Bedeutung sind.

I. Die A15-Struktur

Die A15-Gitterstruktur wurde 1931 entdeckt, ursprünglich für eine Phase des Wolframs gehalten und als β -Wolfram-Struktur bezeichnet. Diese war jedoch ein Oxid W_3O . Die unrichtige Nomenklatur ist auch heute noch anzutreffen, obwohl Kristallographen seit geraumer Zeit die Bezeichnung Cr_3Si -Struktur durchzusetzen versuchen.



Figur 1: A15-Gitterstruktur

Fig. 1 zeigt die A15-Struktur mit der Summenformel A_3B . Die B-Atome bilden eine kubisch raumzentrierte Einheitszelle mit je zwei A-Atomen in der Mitte jeder Würfeloberfläche, die paarweise senkrecht zu einander verlaufende Ketten bilden. Der Abstand zweier A-Atome in der Kette ist 10 - 15 % geringer als im A-Metall.

Die Raumgruppe der A15-Struktur ist O_h^3 -Pm3n mit 8 Atomen (zwei Formeleinheiten) pro Elementarzelle. Zwei B-Atome befinden sich an den Punktlagen (0,0,0), sowie (1/2, 1/2, 1/2) und sechs A-Atome bei

$$\begin{aligned} & (1/4, 0, 1/2), (1/2, 1/4, 0), (0, 1/2, 1/4) \\ & (3/4, 0, 1/2), (1/2, 3/4, 0), (0, 1/2, 3/4). \end{aligned}$$

Seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit mit hohen Sprungtemperaturen in V_3Si und Nb_3Sn von Hardy und Hulm (1953) und Matthias et al. (1954) wurde Supraleitfähigkeit in etwa 50 der mehr als 70 bekannten intermetallischen A15-Verbindungen gefunden.

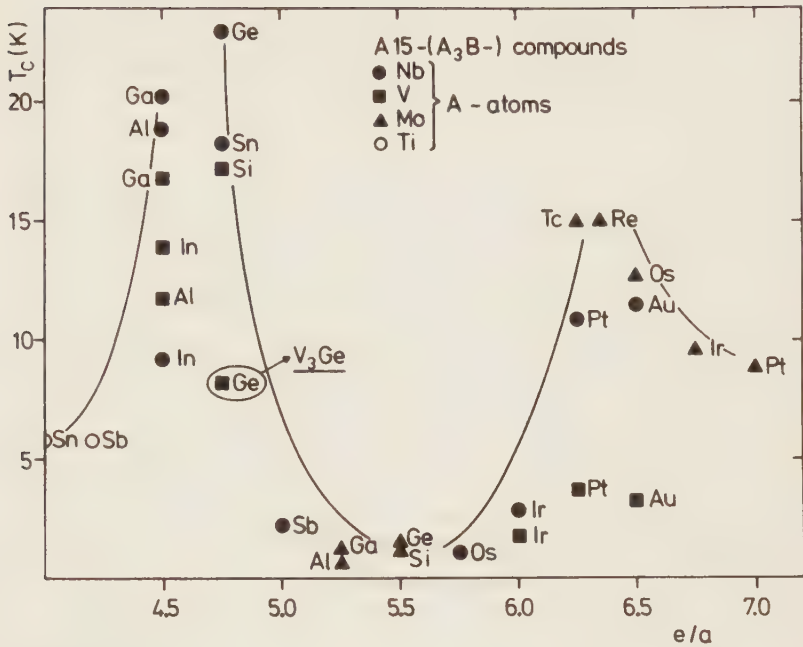
Tabelle 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem periodischen System der Elemente, in dem diejenigen, die A15-Verbindungen bilden, gekennzeichnet sind. In der rechten unteren Ecke ist jeweils die ungefähre Zahl der bekannten A15-Verbindungen mit diesem Element angegeben. Als A-Atome treten nur Übergangsmetalle (ÜM) der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe auf, am häufigsten Vanadium, Niob und Molybdän. B-Atome können sowohl Nichtübergangsmetalle (NÜM) sein, wie Aluminium, Germanium oder Zinn, oder Übergangsmetalle, wie Osmium, Iridium oder Platin. Die A-Komponente steht im Periodensystem stets links von der B-Komponente (Laves, 1956).

Die letzte Zeile der Tabelle gibt die Zahl der Valenzelektronen pro Atom an, das e/a-Verhältnis, wobei alle äußeren Elektronen eines Atoms gezählt werden. Für Verbindungen oder Legierungen wird e/a durch Mittelung gemäß der Zusammensetzung gebildet.

IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V
									Al 3	Si 3	
Ti 5	V 16	Cr 9			Co 1	Ni 1			Ga 4	Ge 4	As 2
Zr 5	Nb 13	Mo 10	Tc 1		Ru 1	Rh 3	Pd 1		In 1	Sn 5	Sb 3
	Ta 4	W 2	Re 2		Os 4	Ir 5	Pt 6	Au 5	Tl 2	Pb 3	Bi 1
4	5	6	7	8	9	10	11/1	12/2	3	4	5
← — A ^{UM} —→			← — B ^{UM} —→	← — B ^{NUM} —→							

e/a =

Tabelle 1: Elemente, die A15-Verbindungen bilden.



Figur 2: Matthias-Plot für A15-Verbindungen

Die Auftragung der kritischen Temperaturen T_c über e/a liefert zwei ausgeprägte Maxima bei $e/a = 4.75$ und $e/a = 6.5$ (Roberts, 1969), wie für einige A15-Verbindungen in Fig. 2 gezeigt wird. Die beiden Maxima sind nahe den für das Auftreten hoher T_c in Verbindungen von B.T. Matthias (1955) vorgeschlagenen e/a -Werten; diese Art der Auftragung heißt deshalb Matthias-Plot. (Gomersall und Gyorffy (1974) bezeichnen den Matthias-Plot als die konsistentest befolgte Regel, die T_c mit einem normalleitenden Parameter verbindet). Sie stimmen auch mit den Maxima in der Auftragung, der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ gegen e/a überein, wie sie für Übergangsmetallsupraleiter bestimmt wurde (Morin, Maita, 1963; Hartsough, 1974).

Das Maximum im Matthias-Plot um $e/a = 4.75$ wird von den Verbindungen eines Übergangsmetalls mit einem Nichtübergangsmetall als B-Atom gebildet. Hier treten die höchsten heute bekannten Sprungtemperaturen T_C auf. Verbindungen zweier Übergangsmetalle sind bei $e/a \gtrsim 5.75$ und besitzen hohe T_C 's bei $e/a = 6.4 \pm 0.1$.

Nachdem zunächst angenommen worden war, daß A15-Phasen wohlgeordnete Verbindungen mit kleinen Homogenitätsbereichen nahe der idealen A_3B -Stöchiometrie seien, fanden Waterstrat und van Reuth (1966) am Cr-Pt- und Cr-Os-System, daß manche A15-Verbindungen nicht nur einen großen Homogenitätsbereich besitzen, sondern, daß dieser oft die A_3B -Zusammensetzung nicht einschließt. In späteren Arbeiten (Blaugher et al., 1969; Hartsough, 1974; Flükiger et al., 1974) wurde gezeigt, daß es zwei verschiedene Arten von A15-Verbindungen gibt, deren Eigenschaften dadurch bestimmt sind, ob das B-Atom ein Nicht-Übergangsmetall (NUM) oder ein Übergangsmetall (UM) ist. Flükiger et al. (1974) bezeichnen diese beiden Gruppen als typische (UM-NUM) und atypische (UM-UM) A15-Verbindungen. Von Giorgi (1980) wird eine Klassifizierung nach der elektronischen Struktur des B-Atoms vorgeschlagen. Er bezeichnet Verbindungen mit Nichtübergangsmetallen als "s-p-Typ" und solche mit Übergangsmetallen als B-Atom als "s-d-Typ".

II. Atomare Ordnung - Stabilitätsbereich der A15-Phase und Stöchiometrie

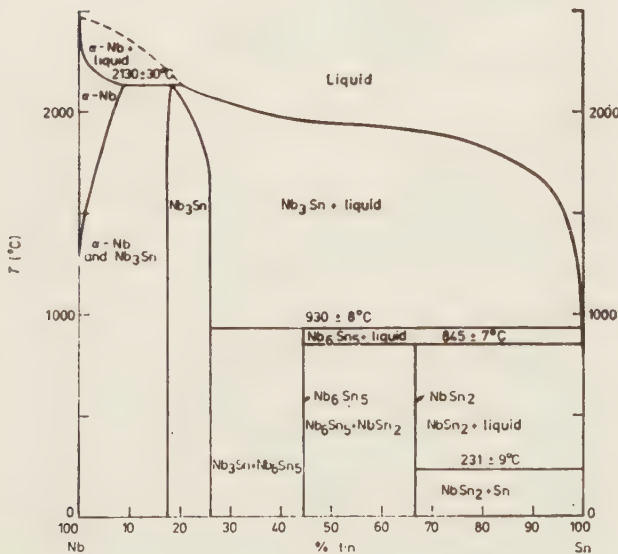
1. Typische A15-Verbindungen ($e/a = 4.50 - 4.75$)

Die kritische Temperatur T_C von typischen A15-Verbindungen wird vor allem durch zwei Parameter bestimmt, die Zusammensetzung und die atomare Ordnung. Der Einfluß atomarer Ordnung auf T_C von A15-Verbindungen wurde erstmals von van Reuth et al. (1966, 1967) für V_3Au gezeigt. Die Effekte konnten durch Variationen der elektronischen Zustandsdichte mit dem

Ordnungsgrad von Labbé und van Reuth (1970) auf der Basis des Labbé-Friedel Modells (1966) erklärt werden, in dem abnehmender Ordnungsgrad durch Störung der Integrität der ein-dimensionalen A-Ketten ausgedrückt wird.

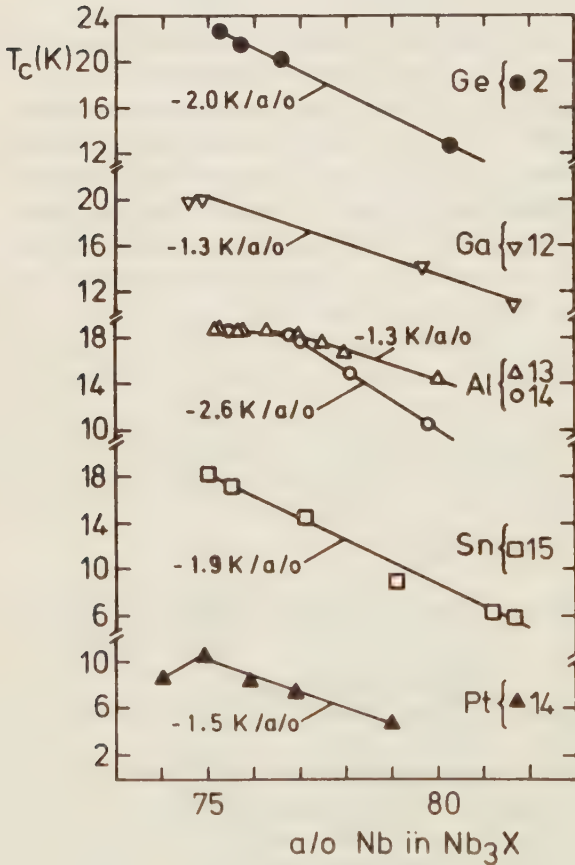
In $V_3\text{Au}$ konnte durch Erhöhung des atomaren Ordnungsgrades infolge Erholung bei niedrigen Temperaturen das supraleitende Verhalten stark geändert werden. Am Anfang wurde oberhalb 0.015 K keine Supraleitfähigkeit gefunden, in geordneten Proben war $T_C = 3.22$ K (Hein et al., 1971).

Der Stabilitätsbereich der A15-Phase im Phasendiagramm ist meist schmal mit Ausdehnung nach der A-reichen Seite der A_3B -Zusammensetzung. Fig. 3 zeigt das Phasendiagramm von Nb_3Sn nach Charlesworth et al. (1970). Der Existenzbereich der A15-Phase reicht von 17 - 26 at % Sn. Die Fortsetzung nach der A-atomreichen Seite trägt der Forderung nach Integrität der A-Ketten zum Erreichen maximaler Sprungtempera-



Figur 3: Phasendiagramm von Nb_3Sn

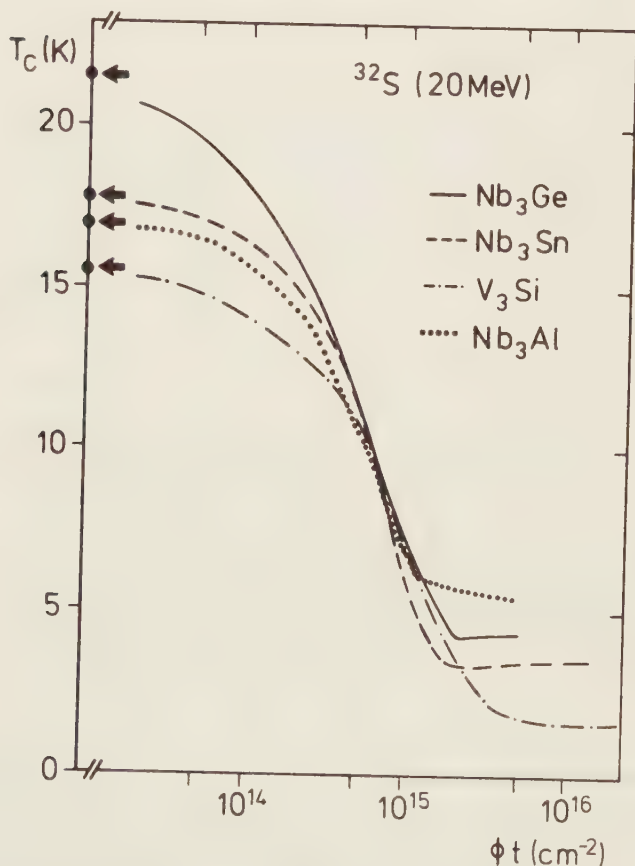
turen Rechnung, die bei A-Atom-Überschuß leichter zu erfüllen ist. Die höchstmöglichen T_C der Verbindung treten immer bei der stöchiometrischen 3:1 Zusammensetzung in wohlgeordneten Phasen auf, sofern die stöchiometrische Zusammensetzung im Homogenitätsbereich der A15-Phase liegt. Nb_3Sn ist ein Beispiel, daß dies auch bei tiefen Temperaturen er-



Figur 4: Variation von T_C mit der Zusammensetzung in Nb_3X -Verbindungen

füllt ist, in Nb_3Ge hingegen ist die stöchiometrische Zusammensetzung außerhalb des Stabilitätsbereiches (Jorda et al., 1978), der bei 1865°C von 18.5 bis 23 at % Ge reicht, bei 1550°C nur von 18.5 - 19.8 at % Ge.

Die Variation von T_c mit der Zusammensetzung in einigen Nb_3X -Verbindungen wird in Fig. 4 gezeigt (Webb et al., 1977). Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung haben niedrigere Sprungtemperaturen. Bei Bestrahlung mit hochener-



Figur 5: Reduktion der kritischen Temperatur T_c typischer A15-Verbindungen nach Bestrahlung mit ^{32}S -Schwefelionen als Funktion der Dosis.

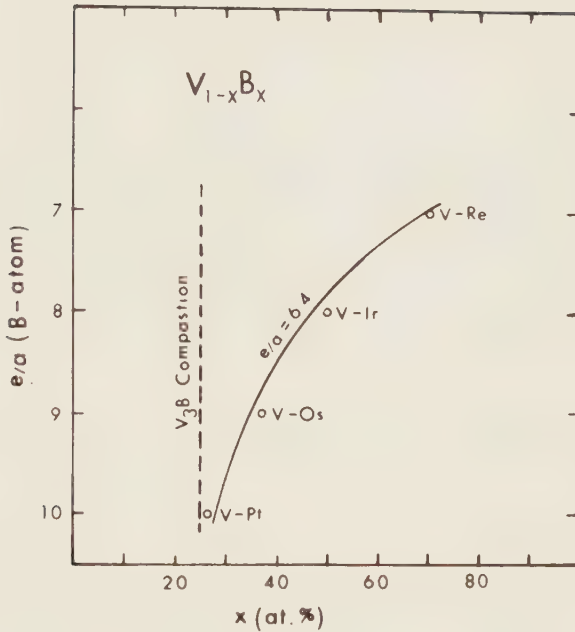
getischen Teilchen wird aufgrund von Platztauschvorgängen die Integrität der A-Ketten und damit die atomare Gitterfernordnung gestört (vgl. Teil F.).

Die supraleitenden Eigenschaften und der elektrische Widerstand werden stark beeinflusst und zeigen drastische Effekte (z.B. T_C -Reduktionen $\Delta T_C/T_{CO}$ 68 - 90 %, Fig. 5, die in dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert werden.

2. Atypische A15-Verbindungen

Verbindungen mit A15-Struktur zwischen Übergangsmetallen verhalten sich im Vergleich zu den oben beschriebenen UM-NÜM-A15-Verbindungen atypisch. Hier findet man sowohl auf A-Plätzen, als auch auf B-Plätzen Atome mit d-Elektronen. Elektronische Stabilitätsforderungen führen zu einem bevorzugten Verhältnis $e/a = 6.4 \pm 0.1$. Da die höchsten T_C -Werte bei diesem festen e/a erreicht werden, weichen die Zusammensetzungen der Verbindungen oft stark von der "idealen" 3 : 1 Stöchiometrie ab und die Homogenitätsbereiche der A15-Phase sind oft breit mit Ausdehnung nach beiden Seiten von A_3B . Die übergeordnete Bedeutung des e/a -Verhältnisses wurde zuerst in den Systemen Cr-Pt, Cr-Ir und Cr-Os festgestellt (Waterstrat, van Reuth, 1966), das wohl eindrucksvollste Beispiel ist aber die Verbindungsreihe V - X mit X = Re, Os, Ir, Pt und Au (Giorgi et al., 1978; Giorgi, 1980), die in Fig. 6 gezeigt wird. Die A15-Phase erscheint in der Zusammensetzung mit $e/a = 6.4$ und reicht von der "idealen" Stöchiometrie $V_{.75}Au_{.25}$ oder $V_{.75}Pt_{.25}$ bis zur extremen Zusammensetzung $V_{.29}Re_{.71}$.

Nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen wurde in Mo_3Os eine sehr viel schwächere T_C -Abnahme (16 %) als in den typischen A15-Verbindungen (>67 %) festgestellt (Sweedler et al., 1977). Ordnungseffekte beeinflussen in den atypischen A15-Verbindungen T_C sehr viel schwächer, obwohl auch hier, wie von Flükiger et al. (1974) für Mo_3Os gezeigt wurde,

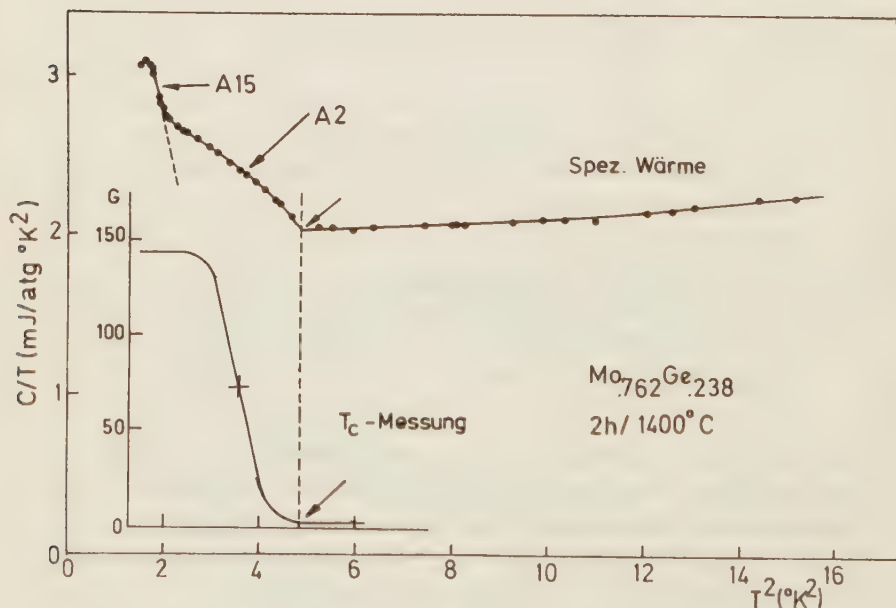


Figur 6: Variation der Zusammensetzung der A15-Phase für atypische A15-Verbindungen von Vanadium. Die A15-Phase erscheint bei der Zusammensetzung mit $e/a = 6.4$.

eine Erhöhung des Fernordnungsgrades höheres T_c bedingt. Als Beispiel für atypische A15-Verbindungen wurde das System Mo-Re untersucht.

3. Verbindungen aus dem Tal des Matthias-Plots ($e/a = 5.5$)

Sowohl in typischen als auch in atypischen A15-Verbindungen zeigt die geordnete A15-Phase das höchste T_C eines Systems. In den Systemen Mo-Ge und Mo-Si mit $e/a = 5.5$ bei stöchiometrischer A_3B -Zusammensetzung hat die A15-Phase mit 1.43 K bzw. 1.30 K (Hardy, Hulm, 1954) eine niedrigere Sprungtemperatur als z.B. die bcc-Phase oder amorphe Proben (Johnson et al., 1979). Proben, die Fremdphasen enthalten, zeigen deshalb meist Abschirmeffekte, d.h. man mißt nicht das T_C der A15-Phase, sondern einen durch das höhere T_C der Fremdphase verfälschten Wert. In Fig. 7 wird das bei einer Messung der spezifischen Wärme von $Mo_{.762}Ge_{.238}$ von Flükiger (1972) demonstriert. Die Messung der spezifischen Wärme zeigt sowohl die A2(bcc)-Phase als auch deutlich die A15-Phase mit niedrigerem T_C , während die T_C -Messung irgend-



Figur 7: Abschirmeffekte in Mo-Ge. Das höhere T_C der bcc- (Fremd-) Phase verfälscht die Messung der kritischen Temperatur der A15-Phase, die Messung der spezifischen Wärme zeigt die beiden Phasen deutlich.

einen Mittelwert ergibt. Die Homogenitätsbereiche der A15-Phase im Phasendiagramm sind schmal mit 23 - 25 at % B-Atome (Flükiger, 1972; Svechnikov et al., 1972).

Mit wachsender Fehlordnung bei Bestrahlung von Mo_3Ge mit α -Teilchen wurde von Gurvitch et al. (1978) eine T_C -Erhöhung festgestellt, neue Daten der Tieftemperaturbestrahlung für Mo_3Ge und Mo_3Si auch im Bereich hoher Defektkonzentrationen werden in dieser Arbeit berichtet. Die Ergebnisse zeigen, daß Mo_3Ge und Mo_3Si nicht, wie von Flükiger et al. (1973, 1974) vorgeschlagen, unter die atypischen A15-Verbindungen eingereiht werden sollten, sondern als UM-NUM-Verbindungen mit einem zu den typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen inversen Verhalten von T_C bei atomarer Gitterfehlordnung zu sehen sind.

III. Elektron-Phonon-Kopplung, Zustandsdichte an der Fermikante und T_C

Bei Kenntnis

- der elektronischen (Bandstruktur-) Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$,
- einer mittleren Phononenfrequenz $\langle \omega \rangle$ und einer mittleren quadratischen Phononenfrequenz $\langle \omega^2 \rangle$,
- des über die Fermifläche gemittelten Elektron-Phonon-Matrixelements $\langle I^2 \rangle$ und
- der effektiven (abgeschirmten) Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung μ^* ,

läßt sich nach der aus der Eliashberg-Theorie stark koppeln-der Supraleiter entstandenen Formel von McMillan (1968) bzw. Allen und Dynes (1975) die supraleitende Übergangstemperatur T_C berechnen:

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.2} \exp \left\{ - \frac{1.04 \cdot (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62 \lambda)} \right\} \quad (1)$$

Der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ ist gegeben durch

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{N(E_F) \cdot \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (2)$$

wobei ω die Phononenfrequenz, $\alpha(\omega)$ die Elektron-Phonon-Wechselwirkungsfunktion, $F(\omega)$ das Phononenspektrum, M die effektive Ionenmasse und $\langle I^2 \rangle$ das Elektron-Phonon-Matrixelement ist.

Korrekturterme, die sich für $\lambda \gtrsim 1.2$ aus der genaueren Version der McMillan-Gleichung von Allen und Dynes (1975) ergeben, werden in der Betrachtung dieser Arbeit vernachlässigt.

Bei Auftragung von λ gegen die Bandstrukturzustandsdichte $N(E_F)$ ergeben sich je zwei lineare Abhängigkeiten für die 4d, 5d und eine für die 3d Metalle und Verbindungen (McMillan, 1968; Hulm, Blaughner, 1972; Varma, Dynes, 1976). Die Gerade mit der jeweils kleineren Steigung enthält Verbindungen mit $e/a \approx 4.5$ und die mit größerer Steigung Verbindungen mit $e/a \approx 6.5$, die mit den beiden Maxima im Matthias-Plot (Hulm, Blaughner, 1972) identifiziert werden können, bzw. mit der Lage des Ferminiveaus relativ zu den Maxima der bindenden und antibindenden d-Orbitale im Verlauf von $N(E)$ aus Bandstrukturrechnungen.

Aus diesem Zusammenhang folgt unmittelbar, daß $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ in bestimmten Kategorien von Übergangsmetallen und -Verbindungen konstant ist. Für kleine Änderungen in $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ fanden Papaconstantopoulos et al. (1980) gute Übereinstimmung von experimentellen Ergebnissen an pseudobinären A15-Verbindungen mit Rechnungen im Rigid-Band-Modell. Varma und Dynes (1976) schlossen, daß in A15-Verbindungen $\lambda/N(E_F)$ auch bei Bestrahlung konstant bleibt. Die starke T_c -Absenkung wird dann im wesentlichen durch eine Abnahme von $N(E_F)$ verursacht.

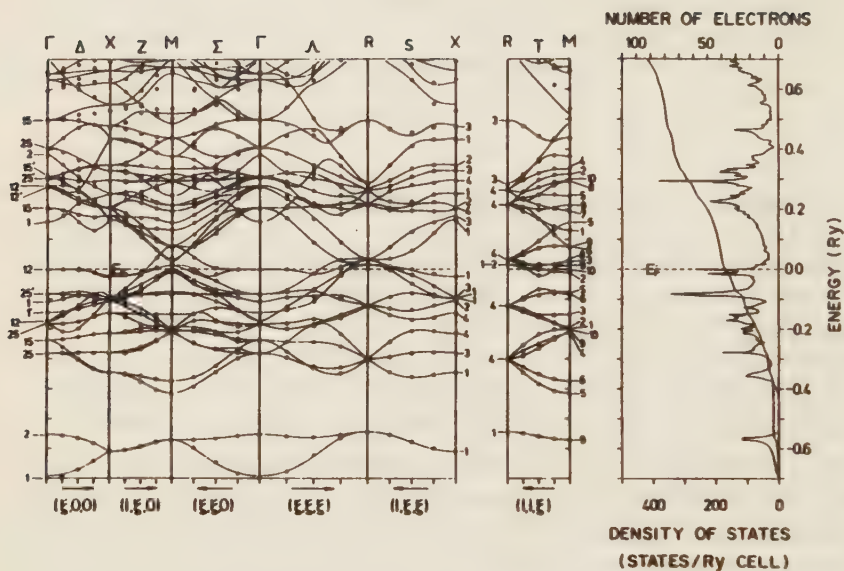
Bei Untersuchungen des Systems $\text{Nb}_{1-x}\text{Sn}_x$ fanden Junod et al. (1978) aufgrund von Messungen der spezifischen Wärme beim Übergang vom nichtstöchiometrischen Nb_4Sn ($T_C \approx 7 \text{ K}$, $\lambda \approx 1.1$) zu Nb_3Sn ($T_C = 18 \text{ K}$, $\lambda \approx 1.8$) als T_C -bestimmende Veränderung ein starkes Anwachsen von $N(E_F)$. Zum gleichen Ergebnis kamen Fradin et al. (1979) durch NMR-Messungen am System V-Ga.

IV. Elektronische Eigenschaften, Bandstruktur

Die elektronische Struktur der A15-Verbindungen ist der Gegenstand einer Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten seit Clogston und Jaccarino (1961) die anomalen physikalischen Eigenschaften, die oft in diesen Materialien beobachtet werden, auf eine extrem feine Struktur in der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ zurückführten. Die ersten Modelle (Weger, 1964; Labbé, Friedel, 1966) sahen den Ursprung der Feinstruktur in $N(E)$ nahe E_F in der Existenz der A-Atom-Ketten entlang den Koordinatenachsen, in denen der Abstand zweier A-Atome kleiner ist als im A-Metall. Modellrechnungen mit einer quasieindimensionalen Bandstruktur waren erfolgreich, die anomalen Eigenschaften in V_3Si und Nb_3Sn zu erklären (Labbé, van Reuth, 1970); Cohen et al., 1967).

In den vergangenen Jahren wurden ab-initio Bandstrukturrechnungen durchgeführt (Mattheiss, 1975; Jarlborg, 1979; van Kessel et al., 1978; Klein et al., 1978; Pickett et al., 1979) die in den wesentlichen Ergebnissen übereinstimmen. Fig. 8 zeigt eine Analyse der Ergebnisse für Nb_3Sn von Klein et al., 1978, durch Mattheiss und Weber (1981). Allen individuellen Rechnungen für A15-Verbindungen gemeinsam sind zwei flache Bänder nahe E_F , die von einem zweifach entarteten Γ_{12} -Zustand im Zentrum der Brillouin-Zone ausgehen. In den meisten Verbindungen erzeugen diese Γ_{12} -Unterbänder ein Paar von scharfen Peaks in $N(E)$, wobei der bei höherer Energie von Zuständen in

Nb_3Sn



Figur 8: Bandstruktur und elektronische Zustandsdichte von Nb_3Sn (Mattheiss und Weber, 1981; Klein et al., 1978)

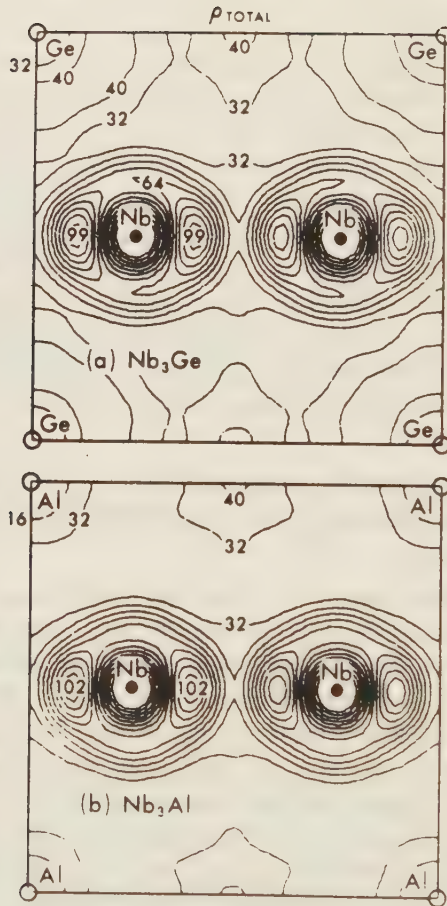
der Nähe von Γ herrührt, wo die Γ_{12} -Unterbänder sehr flach verlaufen. Bei denjenigen A15-Verbindungen, wie Nb_3Sn oder V_3Si , die bei tiefen Temperaturen eine strukturelle Umwandlung in eine tetragonale Phase zeigen, liegt der flache Bereich des Γ_{12} -Unterbandes innerhalb einiger mRy von E_F . Der $N(E)$ -Peak bei höherer Energie fällt in Nb_3Sn und V_3Si fast mit E_F zusammen. Die flachen Bänder kommen nicht etwa durch die eindimensionalen A-Ketten zustande, sondern durch Hybridisierungseffekte $d(\sigma) - d(\pi)$ und $d(\sigma) - p(\pi)$ zwischen den Bändern. Die tetragonale Martensitumwandlung bei tiefer Temperatur ist von einer Paarung oder Dimerisierung von A-Atomen innerhalb der Kette begleitet mit Hybridisierung

$d(\sigma) - p(\sigma_1)$ in der Kette und spaltet die π_{12} -Unterbänder (7 - 10 mRy). Die starke Elektron-Phonon-Kopplung führen Mattheiss und Weber (1981) auf A-Atom-Auslenkungen senkrecht zur Kette zurück.

Eine Analyse von Elektronendichteverteilungsmessungen an V_3Si von Staudenmann et al. (1976) ergibt Hinweise auf stark kovalente Bindungsanteile entlang den A-Ketten und Ladungstransfer von den B-Atomen in Richtung der V-V-Bindungen. Dieser Ladungstransfer wird auch bei Bandstrukturrechnungen in Nb_3Sn und V_3Si gefunden (Mattheiss, Weber, 1981), wie es ein Modell von Bongi (1976) vorhersagt. Selbstkonsistente Bandstrukturrechnungen für Nb_3Al und Nb_3Ge (Ho et al., 1979) zeigen ebenfalls kovalente Anteile entlang der A-Atom-Kette (Fig. 9), bei hauptsächlich metallischem Bindungscharakter, ohne Ladungstransfer von den B-Atomen.

Für die typischen Hoch- T_C -A15-Supraleiter kann die Existenz kovalenter Bindungsanteile entlang der Ketten als gesichert angesehen werden.

Wird das Nichtübergangsmetall auf den kubischen Plätzen durch ein Übergangsmetallatom ersetzt (wie z.B. in den atypischen A15-Verbindungen), so entsteht eine Bindung zwischen B-Platz und A-Kettenplatz auf Kosten der Kopplung zwischen benachbarten Atomen innerhalb der Kette und benachbarten Ketten (Ho et al., 1979). Damit gibt es d-d-Wechselwirkungen eines Ketten-A-Atoms über drei verschiedene Entfernungen: zum nächsten Nachbarn (in der Kette), zum zweitnächsten Nachbarn (A-B) und zum drittnächsten Nachbarn (zwischen zwei Ketten). Diese Situation nähert sich den Verhältnissen in amorphen Metallen (W.E. Pickett, 1980). Weiterhin wird daraus verständlich, daß Platztauschdefekte die supraleitenden Parameter in atypischen A15-Verbindungen sehr viel weniger stark beeinflussen als in typischen.



Figur 9: Höhenlinien der Valenzelektronendichteverteilungen von Nb_3Ge und Nb_3Al (Ho et al., 1979)

V. Weitere Eigenschaften

Weitere Eigenschaften der A15-Verbindungen seien hier nur kurz aufgelistet und werden nicht weiter diskutiert. Es sind dies

- das Auftreten einer kubisch zu tetragonalen strukturellen Phasenumwandlung (Martensittransformation) bei V_3Si , V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ga und anomale elastische Eigenschaften, sowie
- die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität.

Die anomalen Transporteigenschaften werden in Teil E.I. diskutiert.

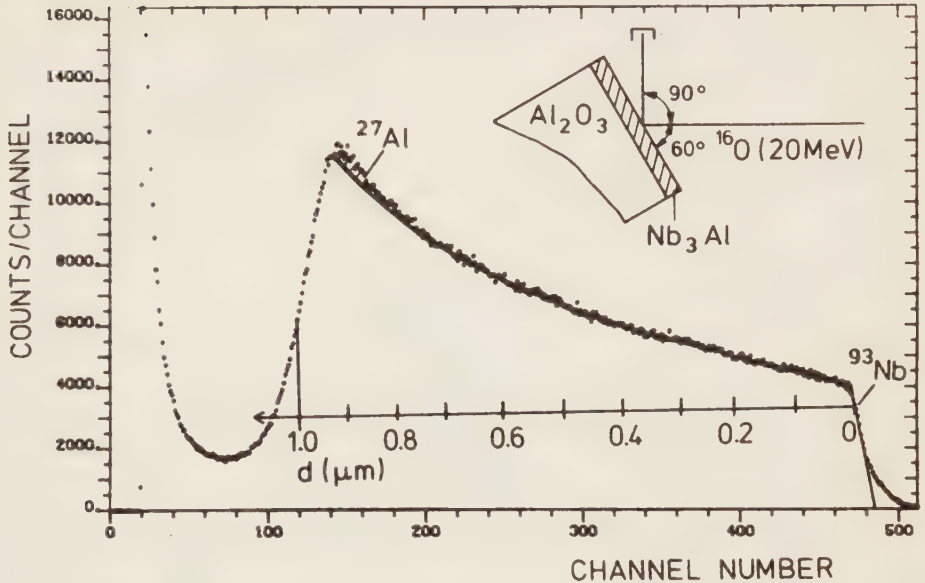
C. Experimente

Dieser Teil faßt zunächst die verwendeten Meßmethoden zusammen und stellt die untersuchten A15-Verbindungen, insbesondere ihre Herstellung und Charakterisierung vor. Danach wird die Tieftemperaturbestrahlungsanlage beschrieben und schließlich die Defektproduktion von Schwerionen abgehandelt und die bereitgestellten Formeln auf die untersuchten Targetmaterialien angewandt. Dabei wird zur Charakterisierung des atomaren Ordnungsgrades der Bragg-Williams-Fernordnungsparameter eingeführt.

I. Meßmethoden

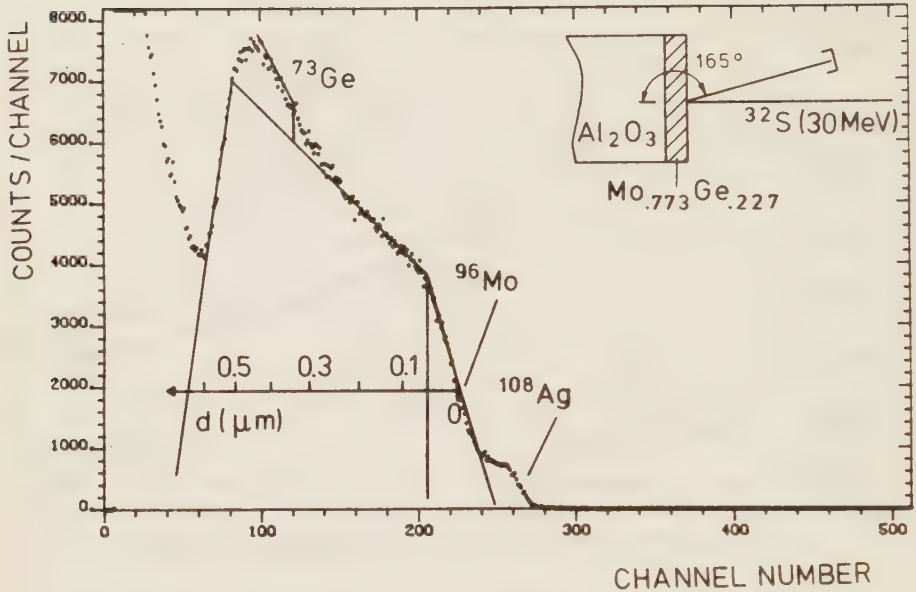
1. Bestimmung der Schichtdicke und Probenzusammensetzung

Zur Bestimmung der Schichtdicken der A15-Filme auf Saphirsubstrat wurde die elastische Rutherfordstreuung mit Schwerionen verwendet, die eine Weiterentwicklung der konventionellen Rückstreu-spektroskopie mit 1 - 2 MeV p, d oder $^4\text{He}^+$ -Ionen (Chu et al., 1973) darstellt. Die von unserer Arbeitsgruppe verwendeten 5 - 8 MeV p, sowie Schwerionen (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S) von 1 - 2 MeV/Nukleon können auf den Nachweis leichter Elemente angewandt werden (Rückstoßanalyse), sowie auf Probleme der Grenzflächenphysik. Dazu sind eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht (P. Müller, G. Ischenko, 1976; P. Müller et al., 1976; G. Ischenko, 1977; P. Müller et al., 1978; P. Müller 1980a; C. Nölscher et al., 1980). Einige Spektren der im Zusammenhang mit dieser Arbeit untersuchten Materialien sind in den Figuren 10 - 13 gezeigt. Sie wurden alle in einer Standardstreu-kammer am Tandembeschleuniger gewonnen. Fig. 10 zeigt ein elastisches Rückstreu-spektrum von Nb_3Al . Der Streuquerschnitt von Al beträgt nur 1/12 des Streuquerschnittes von Nb. Nachdem Nb : Al etwa im Verhältnis 3 : 1 in den Proben enthalten ist, kann die Probenzusammensetzung nicht bestimmt werden. Zur



Figur 10: Rückstreuungsspektrum einer Nb_3Al -Probe mit 20 MeV Sauerstoffionen zur Bestimmung der Dicke der Nb_3Al -Schicht. Eingezeichnet sind Streugeometrie und Energieverlust-Tiefenskala.

Messung der Schichtdicke verwendet man den Energieverlust der Projektile (20 MeV ^{16}O) in Nb_3Al . Die über die Energie-Kanal-Eichung gewonnene Tiefenskala ist in Fig. 10 eingezeichnet. Bei der Analyse von Mo_3Ge mit 30 MeV Schwefelionen lässt sich neben der Schichtdicke auch die Zusammensetzung an der Probenoberfläche (Mo/Ge -Verhältnis) bestimmen (Figur 11). Die Berechnungsmethoden sind ausführlich in den Diplomarbeiten von V. Brückner (1979) und C. Nölscher (1980) diskutiert. Der Silberpeak an der Oberfläche stammt von einem Leitsilbertropfen, mit dem eine leitende Verbindung zwischen Probe und Targeträhmchen hergestellt wurde, damit während der Analyse der Probenstrom gemessen werden konnte.

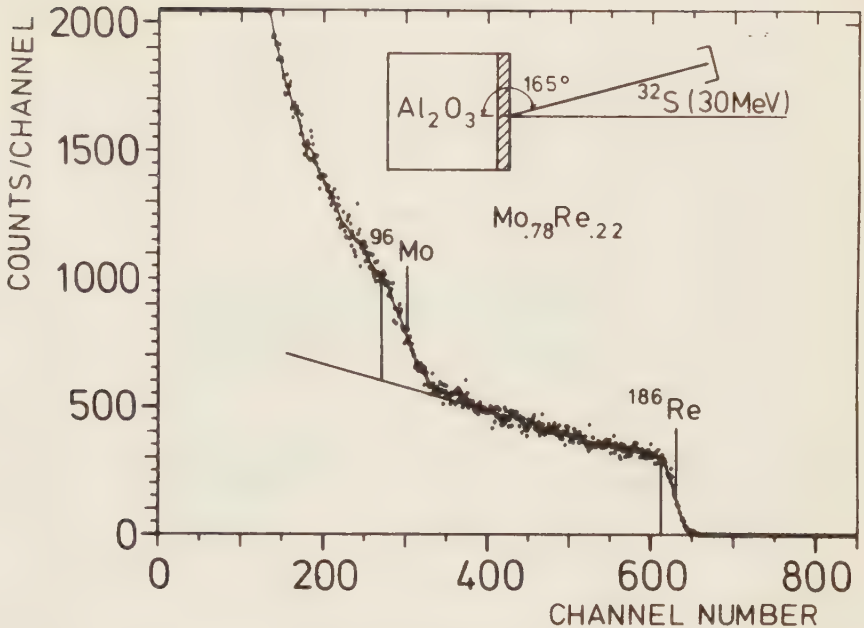


Figur 11: Rückstreuungsspektrum einer Mo_3Ge -Probe mit 30 MeV Schwefelionen, aus dem Schichtdicke und Probenzusammensetzung bestimmt werden können.

Eine Probe, bei der die Schichtdicke mit 30 MeV Schwefelionen nicht bestimmt werden konnte, wohl aber die Zusammensetzung an der Probenoberfläche zeigt Fig. 12.

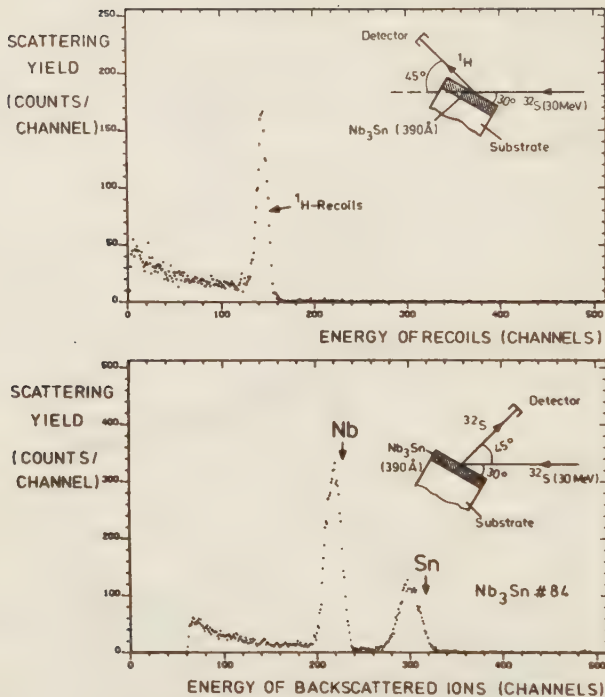
Die Form des Re-Signals läßt homogene Probenzusammensetzung vermuten. Die Schichtdicken der Mo-Re Proben wurden mit 6 MeV Protonen bestimmt. Da die Signale von Mo und Re nicht getrennt waren, wurde die Verschiebung der Al-Kante aufgrund des Energieverlusts der Projektile beim Durchgang durch die Mo-Re Schicht zur Bestimmung der Probendicke benutzt.

Simultan zu den Rückstreuungsspektren wurde jeweils, bei geeigneten Streugeometrien, ein Rückstoßspektrum unter Vorwärtswinkeln aufgenommen, um Wasserstoff zu detektieren.



Figur 12: Rückstreupektrum einer Mo-Re-Probe mit 30 MeV Schwefelionen, das geeignet ist, die Probenzusammensetzung an der Probenoberfläche zu bestimmen. Die Form des Re-Signals läßt auf homogene Probenzusammensetzung schließen.

Figur 13 zeigt ein an einer Nb_3Sn -Probe simultan in Vorwärtsrichtung (Detektor unter 45°) und Rückwärtswinkel (135°) aufgenommenes Spektrum (Adrian et al., 1978). Für diese Probe war das Verhältnis $\text{Nb} : \text{Sn} = (2.6 \pm 0.1) : 1$, entsprechend $\text{Nb}_{.722}\text{Sn}_{.278}$ und der Wasserstoffgehalt 650 ppm.



Figur 13: Simultan aufgenommene Rückstoß- und Rückstreu-spektren einer Nb_3Sn -Probe, aus denen Schicht-dicke, Zusammensetzung und Wasserstoffgehalt bestimmt werden können.

2. Widerstandsmessung

Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer Gleichstrom-Vierpolmethode mit Stromdichten von $5 - 50 \text{ A/cm}^2$.

Bei langen schmalen Proben wurde aus dem gemessenen Widerstand der spezifische Widerstand ρ in der üblichen Weise berechnet, für kurze breite Proben wurde ρ nach der von van der Pauw (1958) angegebenen Methode berechnet, die

bei bekannter Probendicke die Bestimmung des spezifischen Widerstands von planparallelen Proben beliebiger Form gestattet.

3. Temperaturmessung, T_C - und T_P -Bestimmung

Die Temperaturmessung im Bereich von Raumtemperatur bis 52 K erfolgte mit einem Platin-Widerstand (Pt-100) mit einem Widerstand von 100Ω bei 0°C , zwischen $\approx 50 \text{ K}$ und 1.2 K mit kalibrierten Kohle-Glas-Temperaturfühlern (CGR-1-1000) der Fa. Cryophysics, Darmstadt ($\approx 1000 \Omega$ bei 4.2 K). Als kritische Temperatur T_C wurde die resistiv gemessene Mitte des supraleitenden Übergangs (50 % des normaleitenden Widerstands R_N) definiert, die Übergangsbreite T_P als die Temperaturdifferenz zwischen 10 % R_N und 90 % R_N . Die Unsicherheit der T_C -Bestimmung war etwa 25 mK bei 20 K und $\leq 3 \text{ mK}$ bei 4.2 K, bei einer Absolutgenauigkeit von $\pm 3 \text{ mK}$ (Angabe: Fa. Cryophysics). Eine ausführliche Beschreibung wurde in Lehmann (1977) gegeben.

4. Steigung des kritischen Feldes in der Nähe von T_C :

$$\frac{(dH_{C2}/dT)_{T=T_C}}$$

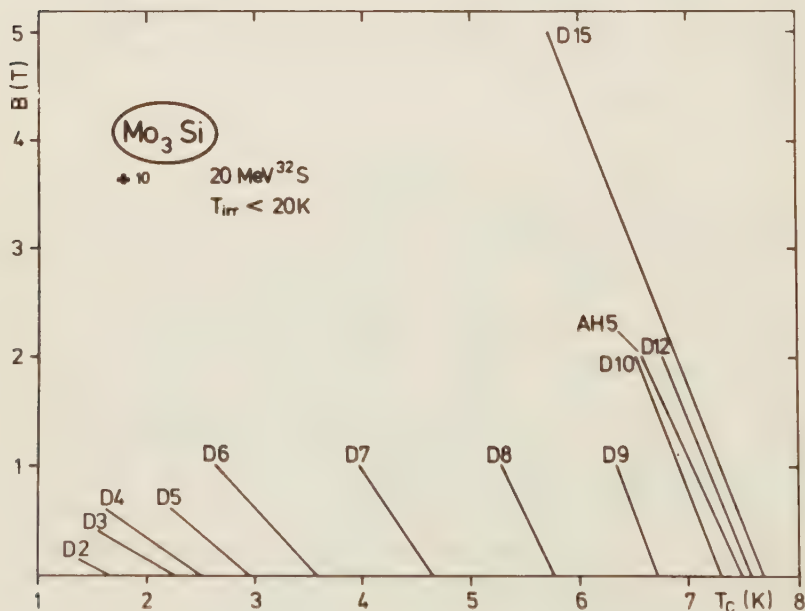
Die Steigung des kritischen Feldes $H'_{C2} := (dH_{C2}/dT)_{T=T_C}$ wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt. Für Nb_3Sn wurde die von P. Müller (1980) beschriebene dynamische Meßmethode benutzt, bei der bei variablem Magnetfeld die Temperatur so geregelt wurde, daß die Probe in der Mitte des supraleitenden Phasenübergangs, bei T_C , war.

Regelgröße war die Probenspannung (50 % R_N), aufgezeichnet wurde die Hallspannung gegen die Spannung am Temperaturfühler (H_{C2} gegen $T = T_C$).

Bei allen anderen untersuchten A15-Verbindungen wurde der supraleitende Phasenübergang in verschiedenen, während der Messung konstanten Magnetfeldern aufgenommen.

Figur 14 zeigt die Variation von H_{C2}' als Funktion der Bestrahlungsdosis (D.II.2.) für Mo_3Si und für die Erholungsmessung AH5 bei 290 K, man beachte die starke Änderung mit T_C . Diese Methode der Bestimmung von H_{C2}' ist für alle Proben anwendbar, auch wenn sich die Form des Phasenübergangs während der Bestrahlung stark ändert. Bei der dynamischen Meßmethode wird das Regelverhalten schlechter, sowohl wenn die Phasenübergänge breit werden (Regelempfindlichkeit nimmt ab), als auch, wenn die Übergangsbreiten sehr schmal werden (Temperatur schwingt um T_C).

Eine Abschätzung der Fehler, hervorgerufen durch die Magnetfeldorientierung parallel zur Probenoberfläche (H_{C3}),



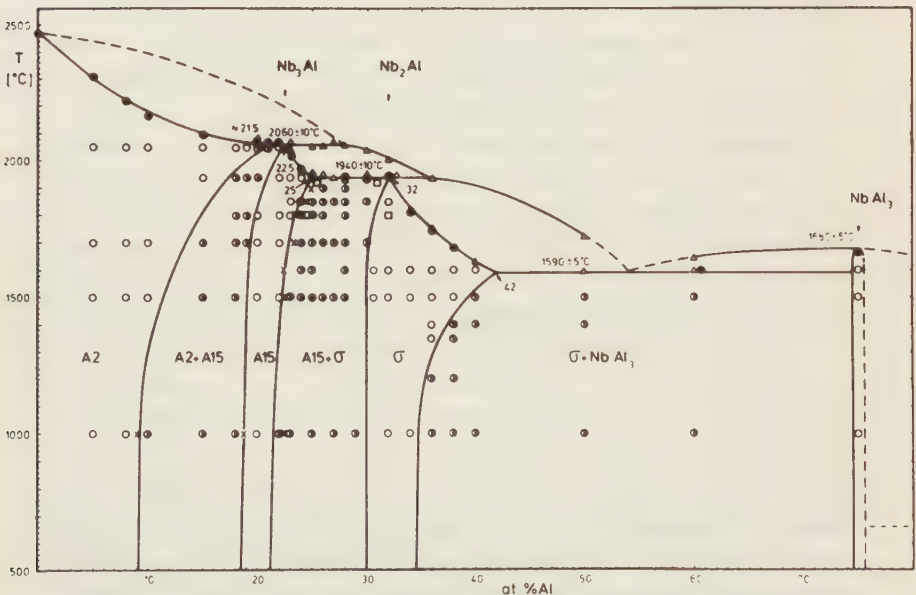
Figur 14: Magnetfeldabhängigkeit von T_C von Mo_3Si nach verschiedenen Bestrahlungsdosen. Die Steigung der Kurven ergibt jeweils B_{C2}' .

paramagnetische Effekte und der Fehler aufgrund der Mikrostruktur der Proben liefert Werte kleiner 25 % (Müller, 1980).

II. Probenmaterialien, Herstellung und Charakterisierung

1. Nb₃Al (e/a = 4.50)

Supraleitfähigkeit in Nb₃Al mit A15-Struktur wurde 1959 von Corenzwit berichtet, der Homogenitätsbereich der Phase ist sehr schmal und die stöchiometrische Zusammensetzung liegt nur bei 1940 °C im Homogenitätsbereich der A15-Phase (Fig. 15).



Figur 15: Phasendiagramm von Nb₃Al (Jorda et al., 1980)

Nb_3Al ist eine metastabile Verbindung, von der bis vor kurzem nur Proben mit relativ niedrigem Fernordnungsgrad und einem T_C -Onset von 18.8 K hergestellt worden waren. Verglichen mit den typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen Nb_3Sn oder V_3Si zeigt Nb_3Al nicht die Besonderheiten einer hohen Zustandsdichte an der Fermikante und stark temperaturabhängige Bandstruktureigenschaften. Im Vergleich zu Nb_3Sn mit $T_C = 18.0$ K und $\gamma = 54 \frac{\text{mJ}}{\text{Mol K}^2}$ (Junod et al., 1978) und V_3Si mit $T_C = 17$ K und $\gamma = 64 \frac{\text{mJ}}{\text{Mol K}^2}$ (Viswanathan, Caton, 1978) besitzt Nb_3Al mit höherem T_C niedriges $N(E_F)$, da γ nur $32 \frac{\text{mJ}}{\text{Mol K}^2}$ beträgt (Junod et al., 1971). Die für V_3X -Verbindungen existierende systematische Korrelation von T_C oder λ mit der Bandstrukturzustandsdichte an der Fermikante wird in den Nb_3X -Verbindungen von Nb_3Al durchbrochen (höheres T_C als Nb_3Sn , aber niedrige Zustandsdichte), somit existiert in dieser Verbindungsreihe keine einheitliche Korrelation von λ mit $(M\langle\omega^2\rangle)^{-1}$ (Fradin et al., 1976). Auch im Phononenspektrum gibt es Unterschiede zu Nb_3Sn (Schweiss et al., 1976). Der höherenergetische Phononenpeak, der in erster Linie von den Schwingungen der leichten Al-Atome herrührt, ist gut getrennt und der Hauptpeak ist um etwa 10 % nach niedrigeren Energien verschoben. Aus dem Vergleich der Phononenspektren von Nb_3Sn , Nb_3Al , V_3Si , V_3Ga und V_3Ge kann geschlossen werden, daß die interatomaren Kräfte in A15-Verbindungen mit $e/a = 4.5$ etwa 20 % niedriger sind als in A15-Verbindungen mit $e/a = 4.75$. Flükiger et al. (1981) zeigten, daß in wohlgeordneten stöchiometrischen Proben T_C nicht über 19.1 K erhöht werden kann, nicht geklärt ist bisher die Frage, ob sich der "Sättigungseffekt" in T_C für Proben mit 22 - 25 at % Al (vgl. Fig. 4) auch in den elektronischen Eigenschaften, d.h. in γ äußert.

Die untersuchten Dünnschichtproben wurden im Institut für Angewandte Kernphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe hergestellt (Meyer et al., 1978), durch Sputtern auf Saphireinkristallsubstrate bei 870°C . Die wichtigsten Daten der untersuchten Proben sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die erreichten T_C -Werte ($15.72\text{ K} \leq 0.5 R_N \leq 16.97\text{ K}$ und Onsets

#	T _C (K)	T _φ (mK)	RR	d (μm)	
441	15.720	971	1.181	0.74 ± 0.04	Karlsruhe S 44 I
444	15.872	1 286	-		
448	16.930	925	1.228		
449	16.457	1 123	1.219		
450	16.217	1 248	1.242		
451	16.965	530	1.173		
452	16.908	535	1.260		
762	16.205	440	1.305	1.1 ± 0.1	Karlsruhe S 76 Lang
763	15.977	547	1.319		
765	16.182	441	1.380		
767	16.435	503	1.314		
R3	15.830	845	1.240		Karlsruhe S 45 R
R4	16.258	1 272	1.218		
Projektil 25 MeV ³² S					

Tabelle 2: Daten der untersuchten Nb₃Al-Proben

bis 17.93 K) waren zum Teil höher als die besten Literaturwerte für Nb₃Al-Dünnsfilme, hergestellt durch Elektronenstrahlverdampfen (≤ 16.7 K, Kwo et al., 1980) oder Sputtern (≤ 14.7 K, Cadieu, Chencinski, 1977). Die Übergangsbreiten waren bei einigen Proben sehr groß, was auf Inhomogenitäten in den Filmen hinweist. Die Zusammensetzung der Filme war etwa Nb₇₈Al₂₂, die Gitterparameter $a_0 \approx 5.188$ Å. Die Proben wurden aus den gesputterten Karlsruher Schichten durch

Zersägen in etwa $5 \times (1.5 - 2) \text{ mm}^2$ große Teile mit einer Diamantsäge hergestellt. Strom und Spannungskontakte erhielt man durch Einsägen der Probenschmalseiten ($\leq 1 \text{ mm}$) und die Kontaktierung erfolgte mit Indium oder Leitsilber.

2. Nb_3Sn ($e/a = 4.75$)

Das Phasendiagramm von Nb_3Sn wurde bereits in B.II.1. (Fig. 3) vorgestellt. Die Dünnschichtproben wurden durch Reaktion aufgedampfter oder gesputterter Nb-Schichten auf Saphir- oder Aluminasubstrat in Sn-Dampf bei 1100°C hergestellt. Das Herstellungsverfahren wird von Schawer (1973) und Nölscher et al. (1981) beschrieben. Ein Teil der Proben wurde von H.F. Braun, Universität Giessen, zur Verfügung gestellt (# 76, # 84, # 86).

Die Filme wurden mit dem Substrat zusammen zersägt und die Probengeometrie durch eine Photoätztechnik auf den $3 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Substratteilen hergestellt. Zwischen den Spannungsabriffen waren die Proben etwa 2.5 mm lang und 0.65 mm breit. Probe 76/2 wurde nur gesägt, d.h. die rechteckige Probe wurde an den Schmalseiten ca. 1 mm eingesägt, um den Einfluß der vom Ätzzvorgang herrührenden Wasserstoffkontamination auf T_c abzuschätzen. Die Probendicken wurden durch Rückstreuuntersuchungen mit Schwerionen und α -Teilchen bestimmt. Eine typische Erlanger Probe, die mit einem Seemann-Bohlin-Röntgendiffraktometer untersucht wurde, war einphasig A15.

3. Mo_3Ge ($e/a = 5.5$)

Das niedrige T_c von Mo_3Ge und das Auftreten von Abschirmeffekten anderer Phasen mit höherem T_c als die A15-Phase (Fig. 7) wurden bereits in B.II.3. dargestellt. Die untersuchten Proben wurden durch Sputtern auf Saphirsubstrate

#	T _C (K)	T _ψ (mK)	RR	d (μm)		
76/2	17.085	156	3.21	1.200	gesägt	Gießen
76/4	17.062	347	2.58	1.200	geätzt	
84/1	17.033	350	2.87	0.390	geätzt	
86/2	16.531	835	2.69	0.525	geätzt	
CII/1	17.386	134	3.00	0.250	geätzt	Erlangen
Projektil 20 MeV ³² S						

Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten Nb₃Sn-Filme

bei 750° C von E.L. Haase, Institut für Angewandte Kernphysik I des Kernforschungszentrums Karlsruhe, hergestellt. Auch die Strukturanalyse von unbestrahlten und bestrahlten Proben wurde von E.L. Haase mit einem Seemann-Bohlin-Diffraktometer durchgeführt. Die Proben wurden durch Sägen der gesputterten Schichten hergestellt, ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die Proben waren einphasig A15 und hatten Ausscheidungen von Mo(bcc) mit einem Gitterparameter von 3.147 Å. Die Schichtdicken wurden durch Rutherfordstreuung mit 30 MeV Schwefelionen bestimmt (vgl. Fig. 11).

4. Mo₃Si (e/a = 5.5)

Mo₃Si ist isoelektronisch zu Mo₃Ge und sollte sich bei Bestrahlung ähnlich verhalten. Für Mo₃Si sind bisher von anderen Arbeitsgruppen noch keine Bestrahlungsexperimente veröffentlicht. Die Herstellung der Schichten und die Probenpräparation erfolgten analog zu Mo₃Ge (Eigenschaften siehe

#	T_c (K)	T_φ (mK)	RR	d (μm)	a_o ($\text{\AA}$)
73	1.605	52.5	1.339	0.61	A15 : 4.940 Mo : 3.147
74	1.633	66.9	1.326	0.71	
82	< 1.4	-	1.288	0.62	
83	1.447	199	1.388	0.51	
84	1.578	171	1.483	0.56	
85	1.486	193	1.527	0.58	
Projektil 20 MeV ^{32}S					

Tabelle 4: Eigenschaften der untersuchten Mo_3Ge -Proben

#	T_C (K)	T_φ (mK)	RR	d (μm)	a_O ($\text{\AA}$)
1	1.300	112	1.431	0.50	A15 : 4.889 -4.892
7	1.9325	51	1.164	0.54	
8	1.899	143.5	1.560	0.44	
10	1.4835	31	1.719	1.32	
Projektil 20 MeV ^{32}S					

Tabelle 5: Eigenschaften der untersuchten Mo_3Si -Proben

Tabelle 5). Die Proben 1 - 8 waren einphasig A15 und enthielten Ausscheidungen von Mo, Probe 10 hatte keine Mo-Ausscheidungen, aber Spuren der α -Phase. Die Dickenbestimmung erfolgte durch Rutherfordstreuung mit 30 MeV Schwefelionen. Rückstreuuntersuchungen von E.L. Haase mit 2 MeV bzw. 3.5 MeV α -Teilchen ergaben die gleichen Schichtdicken wie die Mikroanalyse mit Schwefelionen.

5. Mo-Re (e/a 6.22)

a) Das System Mo-Re

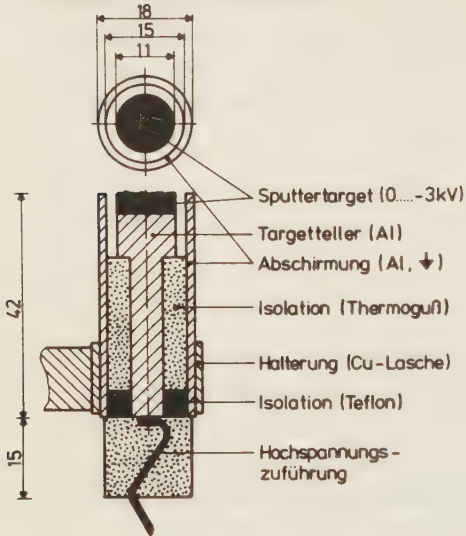
Die A15-Phase tritt in massiven Mo-Re Proben nicht auf, sie ist in diesem System metastabil. Testardi et al. (1971) konnten erstmals durch Sputtern Filme der Zusammensetzung $\text{Mo}_{.32}\text{Re}_{.68}$ herstellen, die $T_c \approx 15$ K hatten, etwa 9 K höher als Bulkproben gleicher Zusammensetzung. Später fanden Gavalier et al. (1972) eine andere Zusammensetzung in diesem System, $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$, mit $T_c \approx 15$ K und A15-Struktur mit Spuren einer bcc-Solid-Solution. Diese Zusammensetzung hat die höchsten T_c -Werte, die man in massiven (Bulk-) Proben im Mo-Re-System erhalten kann (≤ 12.3 K, bcc). Der Gitterparameter der A15-Phase war $a_0 = 4.980 \text{ \AA}$. Postnikov et al. (1977) zeigten, daß Mo-Re Filme mit A15-Struktur auch durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellt werden können.

In Re-reichen Proben bildet sich die β -Phase zwischen 50 und 70 at % Re mit $5.6 \text{ K} \leq T_c \leq 8.4 \text{ K}$ (Bucher et al., 1963).

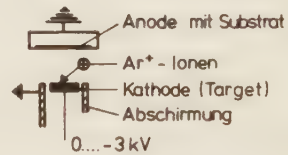
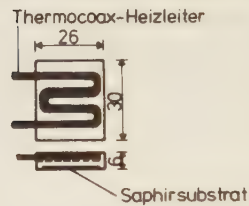
b) Probenpräparation

Die Dünnsfilme wurden mit einer kleinen Sputtervorrichtung in einem HV-Pumpstand hergestellt. Die mit einfachen Mitteln gebaute Sputterkathode, sowie den Substrathalter mit Heizung und eine Schemazeichnung zeigt Fig. 16. Beim Gleichspannungs-(DC-) Sputtern liegt eine negative Hochspannung am zu zerstäubenden Kathodenmaterial, auf das die Ar^+ -Ionen beschleunigt werden und größere Atomgruppen aus dem Target

Sputtertarget mit Abschirmung



Substrathalter mit Heizung



DC-Sputtern (Schema)

Figur 16: DC-Sputtern, Sputtertarget, Substrathalter

herausschlagen, die am Substrat haften bleiben. Einen Überblick über Sputtertechniken gibt K. Reichelt (1974). Zur Herstellung des Sputtertargets wurde zunächst Mo- und Re-Pulver (Fa. Ventron) im Verhältnis der Zusammensetzung $\text{Mo}_{0.7}\text{Re}_{0.3}$ gemischt und im Hochvakuum gesintert. Anschließend wurde die gesinterte Probe mehrmals im Lichtbogenofen umgeschmolzen (H.R. Khan, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, 7070 Schwäbisch Gmünd). Aus dem Schmelzling wurde eine Scheibe (Durchmesser 11 mm) durch Funkenerosion herausgeschnitten (Fa. Siemens, Forschungslabor Erlangen), nach deren Durchmesser die Sputterkathode aus Aluminium angefertigt wurde, auf die das Target mit einem elektrisch leitenden Epoxy (Eccobond 57C, Fa. Emerson & Cuming) aufgeklebt wurde. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Sputterbedingungen, die Wärmebe-

	Sputterbedingungen				Wärmebehandlung		T _C (K)	RR
	P _{Ar} (mbar)	U (kV)	t (h)	Substrat-temperatur (°C)	HV	KS 150		
5/8	0.09	2.5	6.0	Raum-temp.	---		< 4.2	< 1
9/13	0.13	2.5	5.0	750	---		4.6	1.1
H1	0.13	2.5	6.0	750	---		4.4	1.3
H2	0.20	2.5	6.5	680	---		4.6	1.0
H4	0.32	2.5	6.5	750	800° C/ 5 Min		10.02	1.14
H3	0.32	2.5	2.5	750	800° C/ 5 Min		7.6	1
H5	0.32	2.5	2.5	750	850° C/ 3 Min		9.75	1.3
H9	0.32	2.0/2.5	0.75/1.25	750	800° C/ 5 Min, 800° C/4.33 h		9.53	1.1
H8	0.35	2.0/2.5	0.75/1.25	750	800° C/ 5 Min, 1100° C/3.75 h		12.73	1.81
H7	0.35	2.5	2.0	750	800° C/ 5 Min, 1050° C/4 h		12.36/ 9.03	
H10	0.32	2.0	2.2	750	800° C/ 5 Min, 950° C/4 h		12.65	2.36
					800° C/ 5 Min, 1050° C/3.75 h		12.73/12.27	2.30
					800° C/12 Min, 950° C/4 h		12.78	2.30
					800° C/12 Min, 1050° C/3.5 h		12.2 / 11.7	2.20

Tabelle 6: Daten zur Herstellung der Mo-Re-Filme
P_{Ar} = Argonpartialdruck, U = Spannung am Sputtertarget, t = Sputterzeit

handlung, die unmittelbar nach dem Sputtern im Hochvakuum erfolgte und anschließend im Kammerofen KS150 (Fa. Heraeus), wobei die Proben im Quarzröhrchen unter 300 mbar He-Schutzgas eingeschmolzen waren, die T_C -Werte (quer über das $20 \times 20 \text{ mm}^2$ große Substrat gemessen), sowie das Widerstandsverhältnis bei Raumtemperatur und unmittelbar über T_C . Wie die Tabelle zeigt, waren Filme, die auf ein Substrat bei Raumtemperatur gesputtert wurden, nicht supraleitend oberhalb 4.2 K, Filme, die auf heißes Substrat gesputtert wurden ohne anschließende Wärmebehandlung hatten $T_C \approx 4.6 \text{ K}$. Zum Erreichen höherer Sprungtemperaturen wurden die Filme zunächst 5 - 12 Minuten im Hochvakuum bei 800° C getempert, dabei erhöhte sich T_C auf 7.6 - 10 K. Bei einer anschließenden Auslagerung bei 950° C unter 300 mbar He wurden T_C -Werte ($50 \% R_N$) bis 12.78 K erreicht. Nach Hartsough (1974) sollte die maximale Bildungstemperatur der A15-Phase in der Nähe von 40 at $\% \text{ Re}$ 1150° C betragen. Eine Erhöhung der Tempertemperatur resultierte meist in einem Zerfall der A15-Phase. Es wurden dann zwei resistive Übergänge zur Supraleitung gemessen, bei 12.2 K - 12.3 K und bei 9.0 K - 11.7 K. Mit der Erhöhung der Tempertemperatur nahm der Anteil des Übergangs bei tieferer Temperatur zu. Ähnliche Segregationseffekte kennt man in den Systemen Nb_3Ga (Flückiger, Jorda, 1977) und $\text{Nb}_3\text{AuPt}_{1-x}$, wo bei Erhöhung der Tempertemperatur T_C abnimmt und sich erst bei langen Ordnungsglühungen bei tieferer Temperatur wieder erhöht. Die gesputterten Schichten wurden durch Rutherfordstreuung untersucht (vgl. Fig. 12), typische Schichten wurden von E.L. Haase (IAK, KfK) auf Fremdphasen untersucht. Alle Schichten enthielten sehr scharfe A15-Linien ($a_0 \approx 4.98 \text{ \AA}$) und Anteile von Fremdphasen (δ -, χ -Phase und tetragonale Phase), Re in bcc Mo wurde nicht gefunden. Die Bestrahlungsproben wurden aus diesen Schichten gesägt und hatten die in Tabelle 7 zusammengefaßten Eigenschaften. Die Proben 14 und 19 wurden zunächst bestrahlt, 7 Monate später die anderen Proben. Dabei wurde Probe 19 nochmals untersucht (Bezeichnung: 19 A). Durch die Auslagerung während

#	T_C (K)	T_φ (mK)	RR	d (μ m)	Zusammen- setzung
14	8.498	0.500	1.17		Mo _{.45} Re _{.55} e/a = 6.55
19	9.750	0.066	1.31	1.481	Mo _{.78} Re _{.22}
19A	10.366	0.054	1.31	1.481	e/a = 6.22
91	12.739	254	2.01	1.105	Mo _{.65} Re _{.35} e/a = 6.35
92	12.738	331	2.24		
93	12.605	317	2.08		
94	12.777	321.5	1.90		

Tabelle 7: Daten der bestrahlten Mo-Re-Proben

der Zeit zwischen den Experimenten bei Raumtemperatur, bzw. durch die Erhitzung beim Löten der Kontakte, wurde eine T_C -Zunahme um 0.6 K verursacht (vgl. Tabelle 6). Das System Mo-Re ist auch technisch interessant, wie der Versuch von Tarutani et al. (1980) zeigt, Josephson-Kontakte von $V_3Si-SiO_x-Mo_3Re_2$ herzustellen, die bei 9 - 10 K betrieben werden können, d.h. in einem Temperaturbereich, der die Benutzung eines geschlossenen Refrigeratorkühlsystems anstatt von flüssigem Helium gestattet.

III. Tieftemperaturbestrahlung

Die Tieftemperaturbestrahlungsanlage wurde bereits mehrmals ausführlich beschrieben (Ischenko, 1977; Lehmann, 1977; Adrian et al., 1978). Sie besteht aus einem Mutterkryostaten mit einer supraleitenden Magnetspule (6T) und verschiedenen Einsteckkryostaten, an die die Proben montiert wurden.

Durch Abpumpen des He-Bades, sowie des Wärmetauschers im Probenkopf können Temperaturen bis 1.3 K eingestellt werden. Da die Reichweiten der verwendeten Projektile (20 MeV, 25 MeV ^{32}S) in den Proben nur $\approx 4 \mu\text{m}$ betragen, müssen die Proben im Vakuum sitzen und werden durch Wärmeleitung von der Rückseite gekühlt. Dabei sind die Substrate auf den Probenkopf des Einsteckkryostaten aufgeklebt, oder aufgelötet. Zur Messung im Magnetfeld wird der Einsteckkryostat mittels einer Hubvorrichtung hochgefahren, so daß sich der Probenkopf im Zentrum des Magneten befindet.

Während der Bestrahlungen und Messungen wurde versucht, die Probentemperatur unterhalb 20 K zu halten. Nach Aufwärmern, die immer kleiner als bis 56 K waren, wurden T_c und ρ gemessen, um Erholungseffekte zu erkennen. Am Ende der Bestrahlungen wurde jeweils ein isochrones Temperprogramm durchgeführt bis 290 K und zuletzt die Temperaturabhängigkeit $\rho(T)$ des Widerstands gemessen.

IV. Defektproduktion von Schwerionen mit 1 - 2 MeV/Nukleon

1. Allgemeines

Hochenergetische Schwerionen wechselwirken mit den Atomen eines Kristallgitters, indem sie Rückstoßenergie T auf die Gitteratome übertragen. Wenn die Energie T die Schwellenenergie für Verlagerung T_d überschreitet, wird ein Zwischen-gitteratom-Leerstellen-Paar (Frenkeldefekt) gebildet. Das Gitteratom, auf das die Rückstoßenergie übertragen wurde, das primäre Rückstoßatom (PKA), wird durch Stöße mit anderen Gitteratomen abgebremst und es entsteht eine Verlagerungskas-

kade. Wenn die kinetische Energie der Atome in der Verlagerungskaskade kleiner als die Schwellenenergie für Defekterzeugung T_d geworden ist, endet die Defekterzeugung. Die Zeiten, in denen diese Prozesse ablaufen, sind sehr kurz. Die Erzeugung eines primären Rückstoßatoms läuft in etwa 10^{-20} sec ab, nach 10^{-13} Sekunden ist die Energie der Verlagerungskaskade unter T_d abgesunken. Trotzdem ist die mittlere Energie pro Kaskadenatom noch groß und muß aus dem Gebiet der Kaskade abfließen. Dabei werden alle Frenkelpaare eliminiert, die instabil sind, weil das Zwischengitteratom zu nahe an einer Leerstelle zur Ruhe gekommen war. Nach etwa 10^{-11} Sekunden kommt die Kaskade zur Ruhe. Falls die Bestrahlungstemperatur genügend tief liegt, so daß die Leerstellen und Zwischengitteratome nicht thermisch aktiviert werden, ist die Defektanordnung stabil.

Für Projektile der Energie E wird das primäre Verlagerungsereignis durch die Wahrscheinlichkeit des Übertrags einer bestimmten Rückstoßenergie T auf das Gitteratom charakterisiert, d.h. vom differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma(T, E)$. Für Ionen der Energie E gilt in einem weiten Bereich das Rutherfordstreugesetz:

$$\sigma_{PKA}(T, E) = \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{16\pi \epsilon_0^2 E} \frac{M_1}{M_2} \frac{1}{T^2} \quad (3)$$

Z_1, M_1 : Ordnungszahl und Massenzahl des Projektils
(Index 1) und des Targets (Index 2)

E : Energie des Projektils

T : übertragene Energie

Im Gegensatz zu Neutronen, bei denen $d\sigma/dT$ für kleine und mittlere T konstant ist (mittlere übertragene Energien $T \gtrsim 10$ keV) werden vom Rutherfordstreugesetz kleine Energieüberträge bevorzugt.

Die maximale vom Projektil auf ein Gitteratom übertragbare Energie T_m ergibt sich zu:

$$T_m = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E \quad (4)$$

Mit der Schwellenenergie für Verlagerung T_d erhält man für die mittlere Energie, die in Rutherford-Stößen übertragen wird

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \int_{T_d}^{T_m} T \sigma(T, E) dT / \int_{T_d}^{T_m} \sigma(T, E) dT \\ &= \frac{T_d T_m}{T_m - T_d} \ln \frac{T_m}{T_d} \end{aligned} \quad (5)$$

Die Anzahl der primären Verlagerungen pro Gitteratom n_{PKA} bei der Bestrahlungsdosis Φt ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} n_{PKA} &= \Phi t \int_{T_d}^{T_m} \sigma(E, T) dE \\ &= \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{16\pi \epsilon_0^2} \frac{1}{E} \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{T_m - T_d}{T_d \cdot T_m} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Durch Kombination der Gleichungen (5) und (6) erhält man die im Mittel pro Targetatom auf ein primäres Rückstoßatom übertragene Energie

$$E = \bar{T} \cdot n_{PKA} \quad (7)$$

$$E = \Phi t \int_{T_d}^{T_m} T \sigma(T, E) dT$$

Berücksichtigt man Kaskadenprozesse, d.h. die Bildung weiterer FD durch das PKA der Energie T , so läßt sich die Zahl $\gamma(T)$ der Verlagerungen pro PKA näherungsweise mit dem Kinchin-Pease-Modell (1957) abschätzen:

$$\gamma(T) = \begin{cases} 0 & T < T_d \\ 1 & T_d \leq T < 2T_d \\ \frac{T}{2T_d} & 2T_d \leq T < E_i \\ \frac{E_i}{2T_d} & E_i \leq T \leq T_m \end{cases} \quad (8)$$

E_i ist hier eine Ionisierungsenergie oberhalb der in diesem Modell, der Energieverlust der PKA durch inelastische Prozesse in der Elektronenhülle beschrieben wird und unterhalb durch Verlagerungsstöße. Als Abschätzung für E_i kann das Molekulargewicht des Targets in keV verwendet werden (Dienes, Vineyard, 1957): $E_i = M_2$ keV. Genauere Beschreibungen der Kaskadenprozesse erhält man bei Verwendung von modifizierten Kinchin-Pease-Modellen (P. Sigmund, 1969; M.J. Norgett et al., 1974), in denen neben anderen Änderungen an die Stelle von E_i die sog. "damage energy" $E_D = E_D(T)$ tritt, die angibt, welcher Anteil der Rückstoßenergie T für weitere Verlagerungen verwendet wird.

Da $E_D(T)$ für unsere Projektile nicht bekannt ist und auch die Schwellenenergien für Verlagerung T_d mit großen Fehlern behaftet sind, ist die Abschätzung im Kinchin-Pease-Modell ausreichend.

Die Zahl der Frenkeldefekte pro Gitteratom ist gegeben durch

$$n_{FD} = \phi t \int_{T_d}^{T_m} \gamma(T) \sigma(T, E) dT \quad (9)$$

Mit (1) und (6) berechnet man die Gesamtzahl der Gitterdefekte zu

$$n_{FD} = \phi t \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{16\pi \xi_0^2 E} \frac{M_1}{M_2} \left\{ \int_{T_d}^{2T_d} \frac{1}{T^2} dT + \int_{2T_d}^{E_i} \frac{T}{2T_d} \cdot \frac{1}{T^2} dT + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_{E_1}^{T_m} \frac{E_1}{2T_d} \frac{1}{T^2} dt \Big\} \\
 = & \phi t \frac{(z_1 z_2 e^2)^2}{16\pi \xi_0^2 E} \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{1}{2T_d} \left(1 + \ln \frac{E_1}{2T_d} + \frac{T_m - E_1}{T_m} \right) \quad (10)
 \end{aligned}$$

Für die Zahl der Frenkeldefekte pro PKA erhält man:

$$\frac{n_{FD}}{n_{PKA}} = \frac{\int_{T_d}^{T_m} \nu(T) \mathcal{G}(T, E) dT}{\int_{T_d}^{T_m} \mathcal{G}(T, E) dT} = \frac{T_m}{2(T_m - T_d)} \left(1 + \ln \frac{E_1}{2T_d} + \frac{T_m - E_1}{T_m} \right) \quad (11)$$

Die gleiche Betrachtung wie oben läßt sich für die Zahl der Ersetzungsstöße n_r durchführen.

$$n_r = \phi t \int_{T_r}^{T_m} \mu(T) \mathcal{G}(T, E) dT \quad (12)$$

Dienes und Vineyard (1957) geben $\mu(T)$ in Abhängigkeit von der Schwellenenergie für Ersetzungsstöße T_r an:

$$\mu(T) = \begin{cases} \frac{T}{T_r} - 1 & T_r \leq T < 2T_r \\ 1.614 \ln \frac{T}{2T_r} + 1 & 2T_r \leq T < 2T_d \\ \frac{T}{2T_d} (1.614 \ln \frac{T_d}{T_r} + 1) & T \geq 2T_d \end{cases} \quad (13)$$

Nach Durchführung der Integrationen erhält man:

$$\begin{aligned}
 n_r = \phi_t \frac{(z_1 z_2 e^2)^2}{16 \pi \epsilon_0^2 \epsilon} \frac{M_1}{M_2} \left\{ \frac{1}{T_r} (1.500 - 1.614 \ln 2T_r) + \right. \\
 + \frac{1}{T_d} (0.807 \ln 4T_d T_r - 1.307 + 0.5 \ln \frac{T_m}{2T_d} + \\
 \left. + 0.807 \ln \frac{T_d}{T_r} \ln \frac{T_m}{2T_d} \right\}
 \end{aligned} \quad (14)$$

Die Zahl der Ersetzungen pro PKA ist dann

$$\begin{aligned}
 \frac{n_r}{n_{PKA}} = \frac{1}{T_m - T_d} \left\{ \frac{T_d T_m}{T_r} (1.500 - 1.614 \ln 2T_r) + \right. \\
 \left. + T_m (0.807 \ln 4T_d T_r - \dots) \right\}
 \end{aligned} \quad (15)$$

2. Defektproduktion und Fernordnungsgrad

In geordneten Verbindungen treten neben den Frenkeldefekten sog. "Antistrukturdefekte" (Anti-site-disorder) auf, z.B. bei A_3B -Verbindungen die Besetzung eines A-Gitterplatzes durch ein B-Atom und umgekehrt. Als Maß für die Fehlbesetzung kann der Bragg-Williams Ordnungsparameter S eingeführt werden (Bragg, Williams, 1934). Für die binäre A15-Verbindung der Zusammensetzung $A_{1-\beta}B_\beta$ gilt:

Für die A-Gitterplätze wird definiert:

$$S_A = \frac{r_A - (1 - \beta)}{\beta} \quad (16)$$

und für die B-Gitterplätze entsprechend

$$S_B = \frac{r_B - \beta}{1 - \beta} \quad (17)$$

Hierbei ist r_A der Bruchteil der A-Gitterplätze, der von A-Atomen besetzt ist und $1 - r_A$ der Bruchteil der A-Gitterplätze, der von B-Atomen besetzt ist. Entsprechendes gilt für die B-Plätze. Der Bruchteil β der B-Atome in der Verbindung verknüpft die beiden Ordnungsparameter r_A und r_B , bzw. S_A und S_B , d.h. es genügt die Kenntnis eines einzigen Ordnungsparameters. Da $3/4$ der vorhandenen Gitterplätze A-Plätze sind und $1/4$ der Plätze B-Plätze, gilt:

$$\beta = \frac{3}{4} (1 - r_A) + \frac{1}{4} r_B \quad (18)$$

$$S_B = \frac{3\beta}{1 - \beta} S_A \quad (19)$$

Ist die Verbindung stöchiometrisch, d.h. $\beta = 0.25$, so gilt $S_A = S_B = S$ und

$$S = \frac{r_A - 0.75}{0.25} \quad (20)$$

Vollständige Ordnung bedeutet $S = 1$, ($r_A = r_B = 1$) und statistische Verteilung der A- und B-Atome auf die Gitterplätze ("vollständige Unordnung") $S = 0$, ($r_A = 0.75$, $r_B = 0.25$).

Der Fernordnungsparameter S kann mit Röntgen- oder Neutronendiffraktometrie gemessen werden und wird aus den Linienintensitäten bestimmt.

Aronin (1954) fand bei Bestrahlungen von geordneten Ni_3Mn -Verbindungen mit schnellen Neutronen einen Zusammenhang zwischen der Bestrahlungsdosis und dem Fernordnungsparameter.

$$S = S_0 \cdot e^{-k\phi t} \quad (21)$$

Dabei ist S_0 der Ordnungsparameter zu Beginn des Bestrahlungsexperiments und k die Zahl der Ersetzungen auf einem Gitterplatz pro Einheitsdosis:

$$k = \int_{T_r}^{T_m} \mu(T) \sigma(T, E) dT \quad (22)$$

$$= \frac{n_r}{\Phi t}$$

Die Zahl der Ersetzungsstöße, ausgedrückt durch k oder n_r ist von der Zahl der Platzwechselforgänge vom Anti-site-disorder zu unterscheiden, da bei 3 : 1 Stöchiometrie 3 mal soviele A-Plätze wie B-Plätze vorhanden sind.

3. Anwendung auf die untersuchten A15-Verbindungen

Zur Berechnung von n_{PKA} , n_{FD} , n_r und k wurden die Massen M_2 , Kernladungszahlen Z_2 und Schwellenenergien für Verlagerung T_d gemäß der Probenzusammensetzung gemittelt:

$$M_2(A_{1-\beta} B_\beta) = (1-\beta) M_A + \beta M_B \quad (23)$$

Als T_d wurden, soweit experimentelle Daten vorliegen, die gemittelten minimalen Verlagerungsenergien $\bar{T}_d$ aus Lucasson (1975), Mitchell et al. (1975) und Jung (1978) verwendet. In Nb_3Ge wurde von Rullier-Albenque und Quéré (1981) für Nb eine gegenüber der bcc-Struktur erniedrigte Verlagerungsenergie $T_d^{\min}$ gemessen, deshalb wurde in der Rechnung für Nb und Mo eine um 20 % niedrigere $\bar{T}_d$ als im bcc-Metall eingesetzt.

Als Schwelle für Ersetzungsstöße wurde $T_r = 2.5$ eV eingesetzt (Brown et al., 1978) in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung $T_r \approx 0,1 T_d$ (Dienes, Vineyard, 1957).

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Es ist ersichtlich, daß kleine Energieüberträge bei Rutherfordstreuung bevorzugt sind ($\bar{T} \approx 350$ eV), obwohl auch Stoßkaskaden durch hochenergetische Rückstoßatome auftreten ($T_m \approx 15$ MeV). Wegen der fehlenden Coulombwechselwirkung

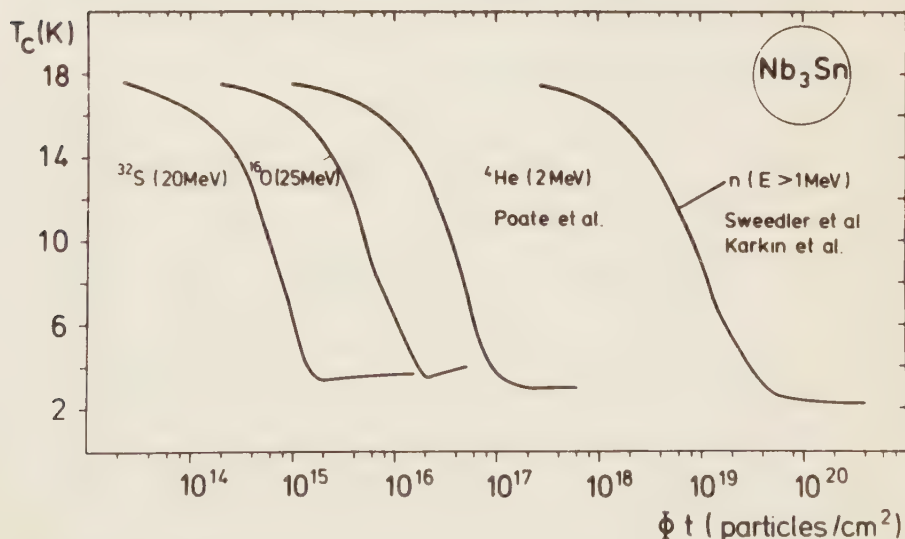
Material	Pro- jek- til	E (MeV)	T _d (eV) A B	T _m (MeV)	T̄ (eV)	Φ t = 1			n _e = n _{FD} + n _I (10 ⁻¹⁶ cm ⁻²)	n _{FD} n _{PKA}	n _I n _{PKA}	n _t n _{PKA}
						n _{PKA} (10 ⁻¹⁷ cm ⁻²)	n _{FD} (10 ⁻¹⁷ cm ⁻²)	n _I (10 ⁻¹⁶ cm ⁻²)				
Nb ₃ Al	32S	25	29 19	20.600	365.7	1.2262	5.6879	2.7543	3.3231	4.6386	22.462	27.1007
Nb ₃ Sn	32S	20	29 25	14.756	368.9	1.7975	8.5153	3.8688	4.7203	4.7373	21.523	26.2605
Mo ₃ Ge	32S	20	29 18	15.486	345.7	1.7806	8.4149	3.8972	4.7387	4.7259	21.887	26.6129
Mo ₃ Si	32S	20	29 18	16.430	347.3	1.5950	7.4332	3.5135	4.2568	4.6603	22.028	26.6885
Mo ₆₅ Re ₃₅	32S	20	29 40	12.844	424.8	1.8217	8.7046	3.7040	4.5745	4.7783	20.332	25.1109
Cu	16O	25	21	16.069	284.5	0.1682	0.7834	0.4231	0.5014	4.6589	25.161	29.8193
Mo ₃ Ge	⁴ He	2	29 18	0.3258	245.4	3.4731 · 10 ⁻²	0.1594	4.3970 · 10 ⁻²	5.9914 · 10 ⁻²	4.5908	12.660	17.2508

Tabelle 8: Daten zur Defekterzeugung von Schwerionen in A15-Verbindungen. Zum Vergleich mit einfachen Metallen werden die Daten der Bestrahlung von Kupfer mit 25 MeV Sauerstoffionen angegeben.

erfolgt die Defekterzeugung durch Neutronen nur im direkten Stoß, die Energieüberträge von schnellen Neutronen sind $\gtrsim 10$ keV.

Im Vergleich zu Bestrahlung von Nb_3Al mit schnellen Neutronen ($E > 1$ MeV, HFBR Brookhaven) von Sweedler et al. (1978), wurde zwischen der Neutronendosis und der Dosis von 25 MeV Schwefelionen ein Umrechnungsfaktor $1,56 \cdot 10^4$ abgeleitet (vgl. C.I.). Fig. 17 zeigt die Effektivität von verschiedenen Projektilen. Dargestellt ist die bestrahlungsinduzierte Absenkung der supraleitenden kritischen Temperatur T_c von Nb_3Sn über einer logarithmischen Fluenzachse (Daten: ^{32}S : diese Arbeit, P. Müller (1980); ^{16}O : G. Ischenko et al. (1977); ^4He : J.M. Poate et al. (1976); n: A.R. Sweedler et al. (1978) und A.E. Karkin et al. (1976, 1978)).

Bestrahlung mit schnellen Schwerionen nimmt im Vergleich zu Bestrahlung mit Elektronen und Neutronen eine Mittelstellung ein. Wie durch Tieftemperaturbestrahlung von Kupfer mit 25 MeV



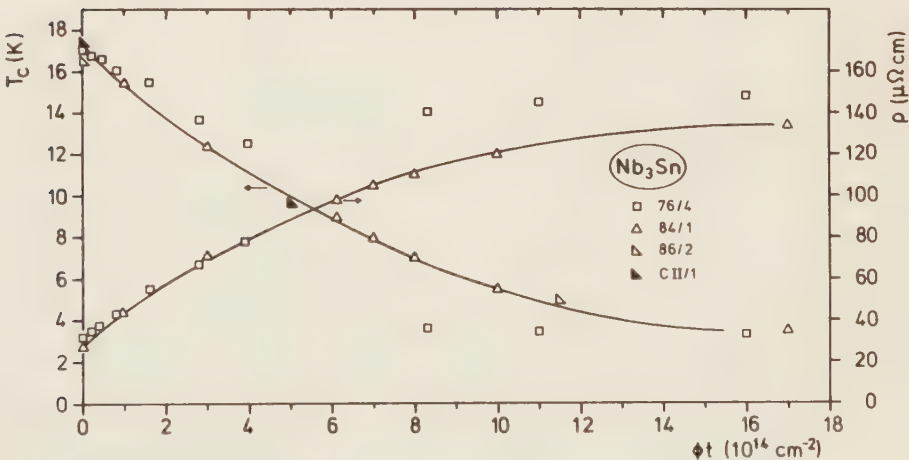
Figur 17: T_c -Absenkung von Nb_3Sn als Funktion der Bestrahlungsdosis für verschiedene Projektilen.

Sauerstoffionen gezeigt wurde (M. Lehmann et al., 1979, 1980a), sind sowohl die charakteristischen Defektstrukturen der Elektronenbestrahlung (isolierte Frenkeldefekte, alle Unterstufen der Erholungsstufe naher Paare $I_A \dots E$ beobachtbar), als auch die der Neutronenbestrahlung (weit verzweigte Verlagerungskaskaden, große Defektcluster) vorhanden. Ein Vergleich der Kupfer-Daten in Tabelle 8 mit den A15-Daten zeigt, daß die Zahl der Verlagerungen und Ersetzungen pro PKA etwa gleich sind, ebenso wie T_m und $\bar{T}$. Dennoch lassen sich die für Elemente entwickelten Modelle der Defektproduktion und -erholung nicht auf geordnete Verbindungen oder Legierungen übertragen, da neben der Verlagerung von Gitteratomen, d.h. der Bildung von Frenkeldefekten, auch Platzwechselvorgänge stattfinden (Antistrukturdefekte), oder die bestrahlungsinduzierte Bildung von Ausscheidungen (U. Schneider, 1980) und andere Vorgänge an Phasengrenzen. Zum Vergleich mit Bestrahlungsexperimenten mit anderen geladenen Projektilen (z.B. α -Teilchen) wurde zur Dosisnormierung $n_t = n_{FD} + n_r$ verwendet, da die Zahl der Verlagerungen pro PKA etwa gleich ist, nicht aber die Zahl der Ersetzungen pro PKA und Anti-site-disorder in A15-Verbindungen die supraleitenden und normaleitenden Eigenschaften stark beeinflusst.

D. Ergebnisse der Tieftemperaturbestrahlung und Erholung bis 290 K - T_C und ρ

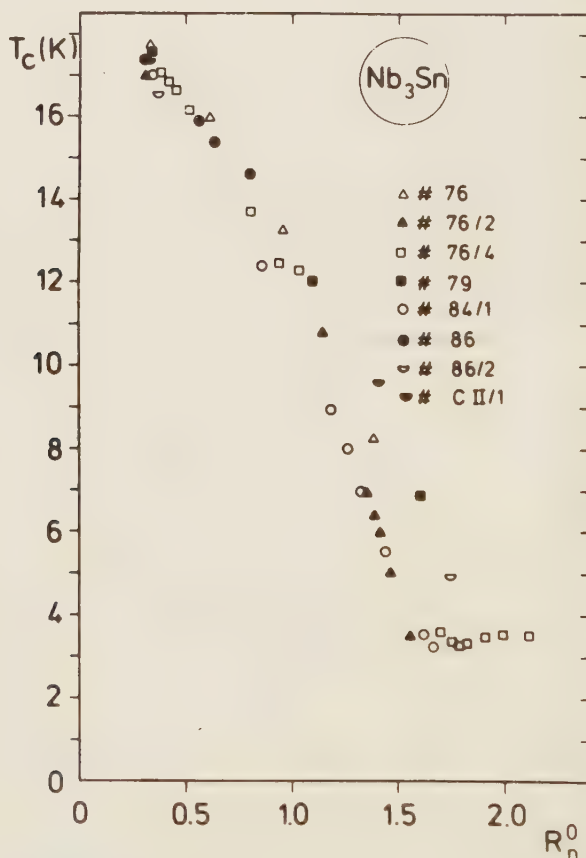
I. Hoch- T_C -A15-Verbindungen Nb_3Al und Nb_3Sn

Bei Bestrahlung der typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen nimmt die kritische Temperatur T_C nahezu linear mit der Fluenz ϕt ab, der spezifische Widerstand ρ der Proben nimmt zu (Adrian et al., 1978; Müller, 1980; Müller et al., 1980). Bei hohen Bestrahlungsdosen erreichen sowohl T_C (Poate et al., 1976; Ischenko et al., 1977) als auch ρ Sättigungswerte. Figur 18 zeigt die Änderungen von T_C und ρ von Nb_3Sn im linearen Dosismaßstab für einige der untersuchten Proben. Die kritische Temperatur T_C nimmt auch bei kleiner Schädigung sofort ab, es existiert kein Schwellwerteffekt der T_C -Absenkung (Bieger, 1978), der von einem Modell der Strahlenschädigung in A15-Verbindungen von Pande (1977) vorhergesagt wird. Auch in Nb_3Ge wurde bei Untersuchung des Bereichs kleiner Schädigung



Figur 18: Änderung von T_C und ρ von Nb_3Sn als Funktion der Bestrahlungsdosis von 20 MeV Schwefelionen nach Tieftemperaturbestrahlung.

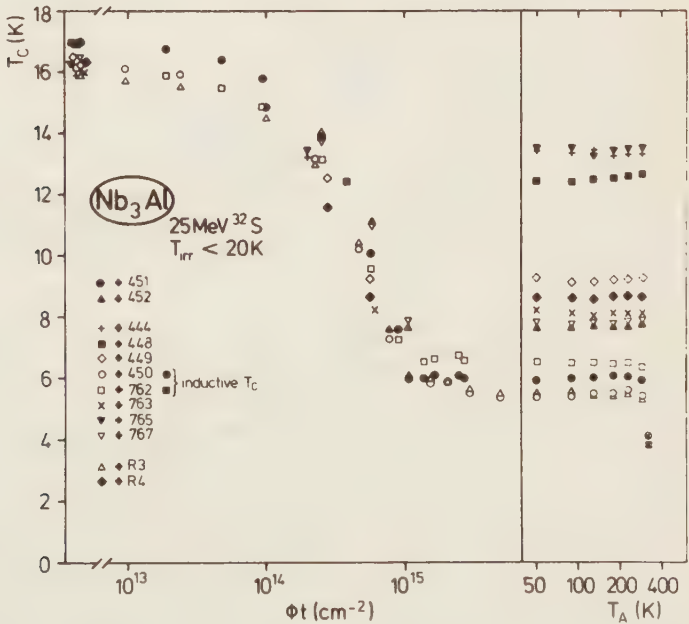
mit Neutronen und Elektronen kein Schwellwerteffekt gefunden (Rullier et al., 1980). Die Existenz eines Sättigungswertes der T_c -Absenkung wurde erstmals von Poate et al. (1976) nach Bestrahlung von Nb_3Sn mit α -Teilchen bei $50^\circ C$ beobachtet ($2.95 \pm 0.2 K$) und kurz darauf von Ischenko et al. (1977) nach Tieftemperaturbestrahlung mit 25 MeV Sauerstoffionen bestätigt. Der Betrag des Sättigungswertes T_{csat}



Figur 19: Kritische Temperatur T_c von Nb_3Sn in Abhängigkeit vom Widerstand bei $18.3 K$ normiert auf den Widerstand bei $273 K$ vor Bestrahlung.

$$R_n^0 := \varrho(18.3 K, \phi t) / \varrho(273 K, \phi t = 0)$$

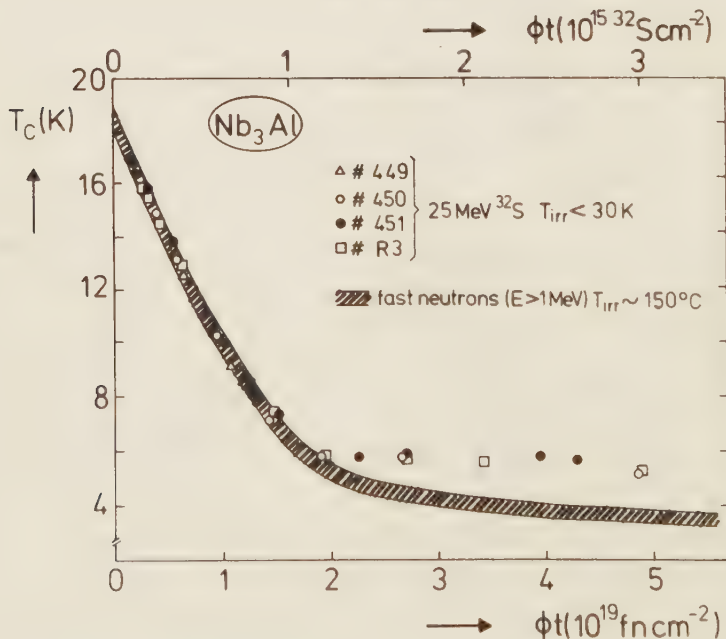
stimmt nach Bestrahlung mit verschiedenen Projektilen bei unterschiedlichen Temperaturen gut überein. Bei Bestrahlung mit 20 MeV Schwefelionen nimmt T_C zunächst auf 3.24 K ab, steigt bei weiterer Bestrahlung wieder leicht an auf 3.54 K und sinkt nach Erholung bis 290 K auf 3.40 K ab (25 MeV Sauerstoffionen: $T_{C\text{sat}} = 3.42$ K). Korreliert mit der T_C -Abnahme ist eine starke Zunahme des spezifischen Widerstands ϱ . In Fig. 19 ist dieser Zusammenhang für verschiedene Nb_3Sn Proben aufgetragen. Die Abszisse R_N^0 ist definiert als Verhältnis des Widerstands bei 18.3 K zum Widerstand bei 273 K vor Bestrahlung. Im Bereich der T_C -Sättigung steigt der Widerstand weiter an und es wird kein Sättigungswert in ϱ erreicht. Ein ähnliches Verhalten zeigt V_3Si , während in Nb_3Ge die Sättigung von ϱ und T_C im gleichen Dosisbereich stattfinden (Müller, 1980). Die T_C -Abnahme als Folge der bestrahlungsinduzierten Fehlordnung von Nb_3Al zeigt Figur 20. Wie all-



Figur 20: T_C von Nb_3Al in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis und der Ausheiltemperatur des isochronen Erholungsprogramms am Ende des Bestrahlungsexperiments.

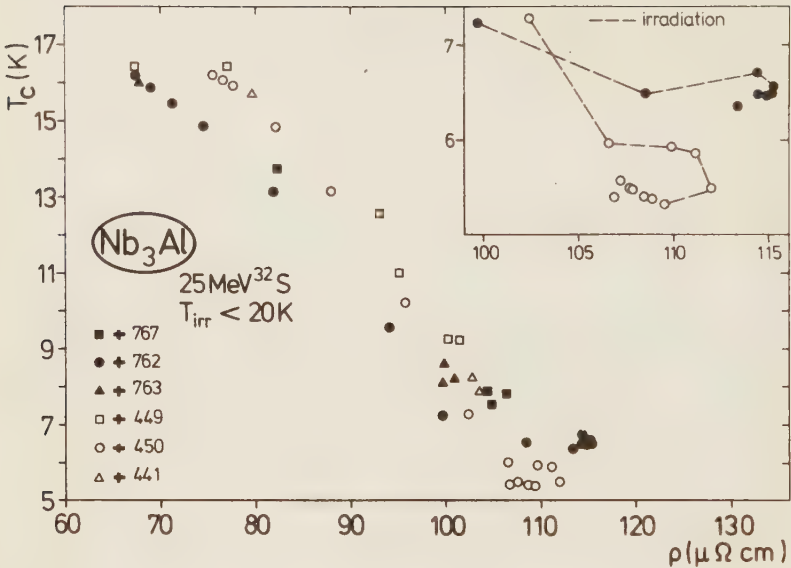
gemein bei den Hoch- T_C -Al5 beobachtet wird, stimmen bei hohen Dosen im Bereich des starken T_C -Abfalls der logarithmischen Dosisdarstellung die $T_C(\phi t)$ -Kurven von Proben mit verschiedenen Startwerten überein. Die Nb_3Al Proben zeigen keinen einheitlichen Sättigungswert für T_C , sondern Werte zwischen 5.4 K und 6.5 K.

Fig. 21 zeigt als schraffiertes Band die T_C - ϕt -Korrelation von Nb_3Al -Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung (18.7 - 27 at % Al) nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen bei 150° C (Sweedler et al., 1978; Moehlecke, 1977). Die verschiedenen Startwerte von T_C aufgrund der nichtidealen Probenstöchiometrie wurden dabei so berücksichtigt, als ob Proben mit maximalem T_C eine bestrahlungsinduzierte T_C -Absenkung erfahren hätten. Ein ähnliches Vorgehen beim Vergleich mit



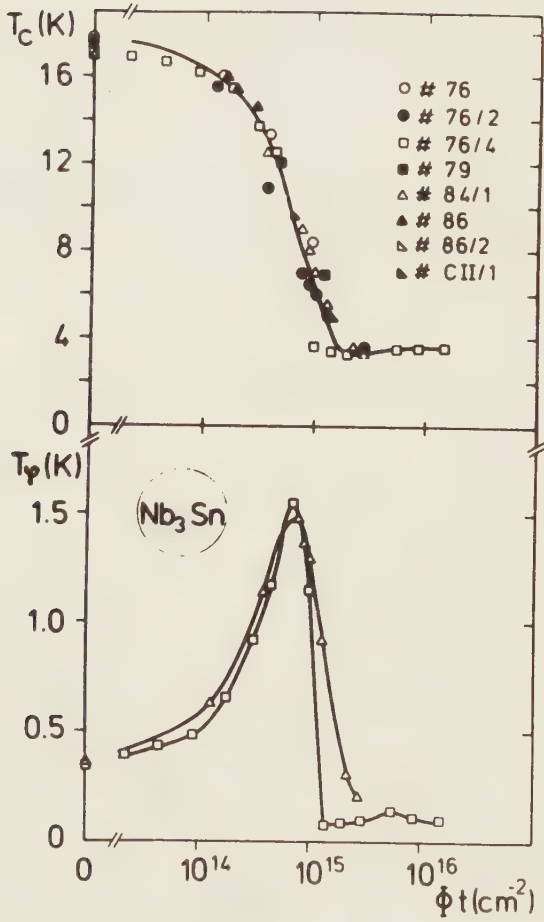
Figur 21: Vergleich der Effekte auf T_C von Nb_3Al nach Schwerionenbestrahlung bei tiefer Temperatur und Bestrahlung mit schnellen Neutronen bei 150° C.

den Daten der Schwerionenbestrahlung und die Anpassung eines Dosispunktes einer Probe an die T_C -Korrelation von Sweedler et al. (1978) lieferte den Dosisumrechnungsfaktor (15616) zwischen Neutronendosis ($E > 1$ MeV) für den HFBR (High Flux Beam Reactor) in Brookhaven und unseren 25 MeV Schwefelionen. Wie Figur 21 zeigt, ist der Verlauf der T_C - ρ -Korrelation für die beiden verschiedenen Projektilen identisch, bis auf den unterschiedlichen Sättigungswert der T_C -Absenkung. Dieser scheint ein Effekt des projektilspezifischen Strahlenschadens und der Bestrahlungstemperatur zu sein. Nach Bestrahlung von Nb_3Al -Filmen (Meyer et al., 1978) mit 700 keV Stickstoffionen wurde in stark geschädigten Proben bei Bestrahlungstemperaturen > 77 K die bestrahlungsinduzierte Bildung einer bcc-Phase unmittelbar aus der A15-Phase beobachtet (Schneider, 1980), gleichzeitig wurde eine starke Erniedrigung von ρ festgestellt ($\approx 20 \mu\Omega\text{cm}$). Die T_C -Werte dieser Schichten betrugen etwa 4 K und stimmen mit dem Sättigungswert nach Neutronenbestrahlung bei 150°C überein. Aus Abschreckversuchen von Nb_3Al ist bekannt, daß die bcc-Phase $T_C \approx 2.6$ K besitzt (Jorda et al., 1980). Nach Bestrahlung mit 300 keV Protonen waren die Sättigungswerte etwa 7 K bei resistiver und etwa 4 K bei induktiver Messung (Schneider, 1980). Bei induktiver T_C -Messung unserer am höchsten bestrahlten Proben wurde ein zusätzlicher Übergang in der Nähe von 4 K gefunden (Fig. 20), eine Widerstandsabnahme in der oben genannten Größenordnung wurde jedoch nicht festgestellt, vielmehr verläuft die Korrelation T_C - ρ nahezu linear und nur bei den höchsten Dosen nimmt ρ leicht ($< 3 \mu\Omega\text{cm}$) ab (Fig. 22). Daraus wird geschlossen, daß die bei Tieftemperaturbestrahlung in den vorher einphasigen (A15) Proben gebildeten Bereiche mit niedrigerem $T_C \approx 4$ K (bcc-Phase) gering sind. Zudem sind bei Bestrahlungstemperaturen < 20 K Diffusionsprozesse stark behindert, die die Bildung einer anderen Phase aus stark gestörten Bereichen (Verlagerungskaskaden) erleichtern. Das Fehlen weitreichender Verlagerungskaskaden nach Bestrahlung mit Protonen erschwert die Bildung der Phase mit niedrigerem T_C sogar bei hohen Bestrahlungstemperaturen.



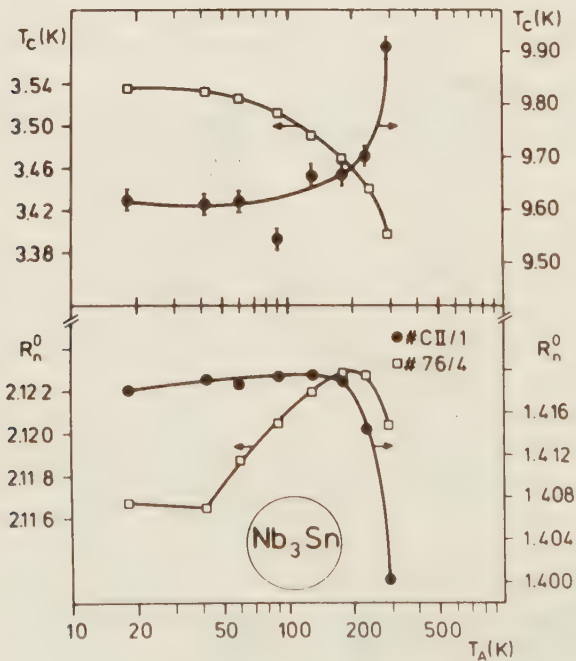
Figur 22: T_C von Nb_3Al in Abhängigkeit von ρ . Der Insert zeigt das Verhalten bei den höchsten Bestrahlungsdosen (gestrichelt) und bei anschließender Erholung bis auf 290 K.

Die Breitedes supraleitenden Phasenübergangs T_φ zeigt bei Bestrahlung von Hoch- T_C -A15-Verbindungen ein typisches Verhalten, das in Figur 23 für Nb_3Sn dargestellt ist. T_φ steigt stark an und erreicht ein Maximum bei etwa 1.5 K, wenn der T_C -Abfall etwa 50 % der gesamten bestrahlungsinduzierten Änderung beträgt. Im bzw. oft vor dem Bereich der T_C -Sättigung ist T_φ auf Werte von etwa 70 - 130 mK abgesunken, die meist sehr viel kleiner sind als im ungeschädigten Material. Dieses Verhalten wurde nahezu unabhängig vom Startwert von T_C nach Schwerionenbestrahlung von Nb_3Sn , Nb_3Ge und V_3Si (Müller, 1980), sowie nach Neutronenbestrahlung von Nb_3Sn (Karkin et al., 1976) und V_3Si (Viswanathan et al., 1978) und nach Bestrahlung von V_3Si , Nb_3Ge und Nb_3Sn mit α -Teilchen (Poate et al., 1976; Testardi und Poate, 1977) beob-



Figur 23: Änderung von T_c und Übergangsbreite T_ϕ von Nb_3Sn mit der Bestrahlungsdosis.

achtet. In Nb_3Al ist dieser Effekt weniger ausgeprägt. Nicht alle Proben zeigen einen T_{ψ} -Anstieg im mittleren Dosisbereich, bei Proben mit großer Übergangsbreite im Ausgangszustand sinkt T_{ψ} mit ϕt , beträgt aber in allen Proben im hochgeschädigten Bereich nur 20 % - 62 % der ursprünglichen Übergangsbreite. Bei Erholung auf 290 K sind die Effekte auf T_C und $\mathcal{G}$ gering. Die Defekte in A15-Verbindungen sind, wie oben erwähnt, raumtemperaturstabil (Besslein et al., 1975). Unterschiede im Erholungsverhalten beobachtet man jedoch, wenn man die Bereiche kleiner mit denen hoher Schädigung vergleicht. Bis zum Erreichen des T_C -Sättigungswertes "erholen" sich die bestrahlungsinduzierten Änderungen, d.h. T_C steigt wieder an und $\mathcal{G}$ nimmt ab. Im Bereich der T_C -Sättigung ist das Verhalten umgekehrt, T_C sinkt und $\mathcal{G}$ steigt. Figur 24 demonstriert dieses Verhalten an einer Nb_3Sn -Probe

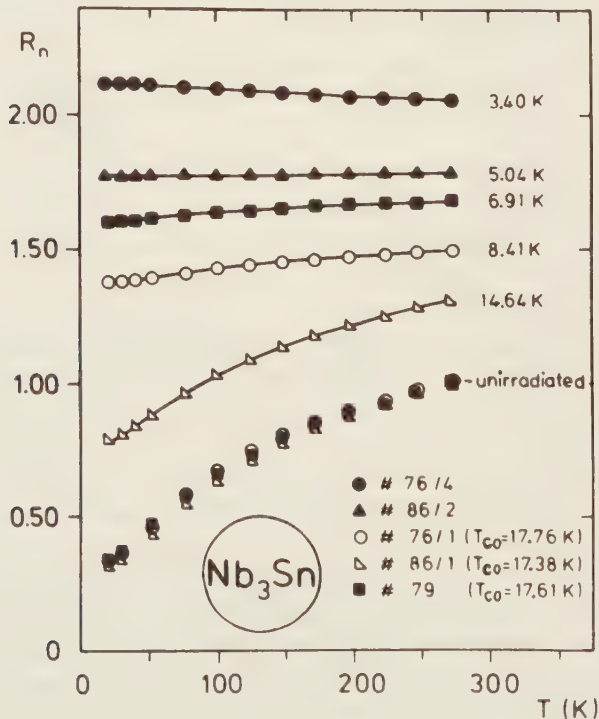


Figur 24: Inverses Erholungsverhalten von Nb_3Sn vor dem und im Bereich der T_C -Sättigung.

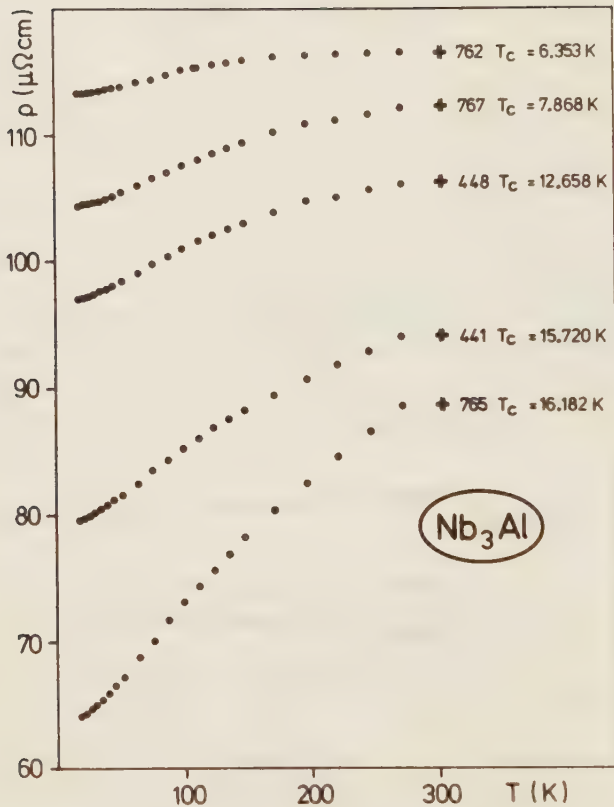
im Sättigungsbereich von T_C (# 76/4) und einer Probe im Bereich kleiner Schädigung (C.II./1.). Analog verhalten sich V_3Si und Nb_3Ge (Söldner, 1980; Adrian et al., 1978; Müller et al., 1980).

In Nb_3Al sinkt ρ bei Erholung unabhängig vom Grad der Schädigung, die Effekte in T_C sind sehr gering (Figuren 20 und 22). T_C steigt meist bei Erholung an, um bei der letzten Messung bei 290 K wieder auf einen Wert nahe dem vor Erholung zurückzufallen.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands ändert sich stark bei Bestrahlung. Als Funktion der Dosis nimmt der temperaturabhängige Anteil ab oder verschwindet sogar. In Figur 25 ist



Figur 25: Abhängigkeit von ρ normiert auf $\rho(273\text{ K})$ der ungeschädigten Nb_3Sn Proben vor und nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dosis.



Figur 26: Widerstands-Temperaturcharakteristik für verschiedene bestrahlte Nb_3Al -Proben.

$\varrho(T)$ normiert auf $\varrho(273 \text{ K})$ vor Bestrahlung, $R_n := \varrho(T, \phi_t) / \varrho(273 \text{ K}, \phi_t = 0)$, für Nb_3Sn aufgetragen ($\varrho(273 \text{ K}) = 82 \mu\Omega\text{cm}$), Figur 26 zeigt $\varrho(T)$ für Nb_3Al , jeweils in Proben mit verschiedenem Schädigungsgrad. Ein völliges Verschwinden des temperaturabhängigen Anteils des Widerstands bzw. negative Temperaturkoeffizienten treten immer dann auf, wenn die Proben nach Bestrahlung mit sehr hohen Dosen amorph sind. In

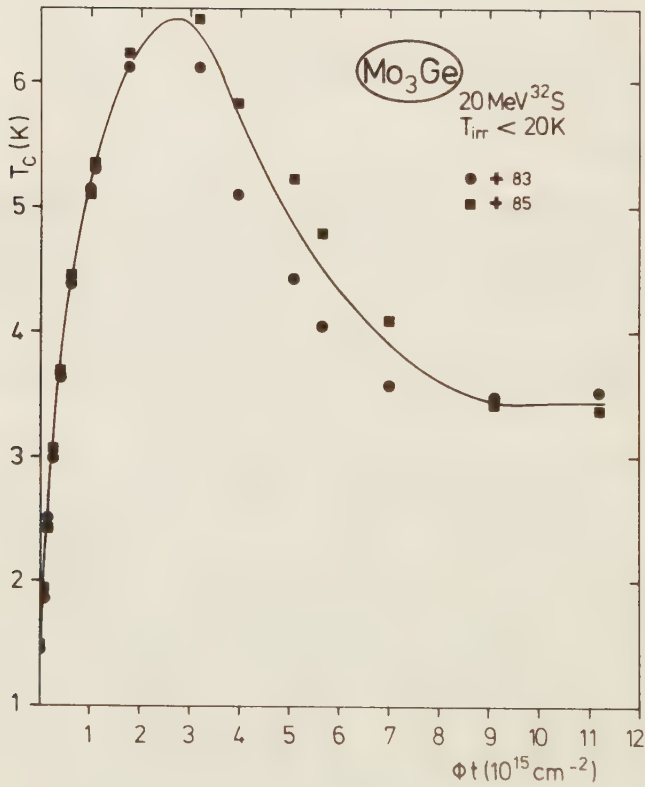
Nb_3Al wird keine Amorphisierung beobachtet, vielmehr bildet sich, wie bereits erwähnt, unmittelbar aus der A15-Phase die bcc-Phase. Eine Diskussion des Widerstandsverhaltens von A15-Verbindungen wird in Teil E.I. durchgeführt.

II. Matthias-Tal-A15-Verbindungen

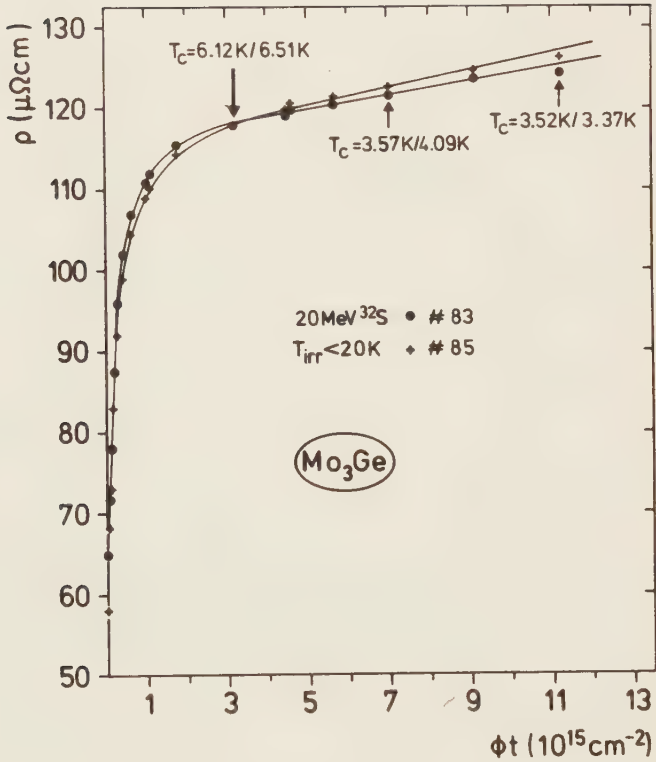
1. Mo_3Ge

Nach Bestrahlung von Mo_3Ge mit α -Teilchen bei Raumtemperatur in Brookhaven wurde eine T_C -Erhöhung von 1.45 K auf $\gtrsim 5$ K (Gurvitch et al., 1978), bzw. etwas oberhalb 6 K (Ghosh, Strongin, 1980), berichtet. Dies schien, die Existenz eines Sättigungswertes der T_C -Erhöhung vorausgesetzt, eine Umkehrung des Verhaltens von T_C der Hoch- T_C -A15-Verbindungen zu sein.

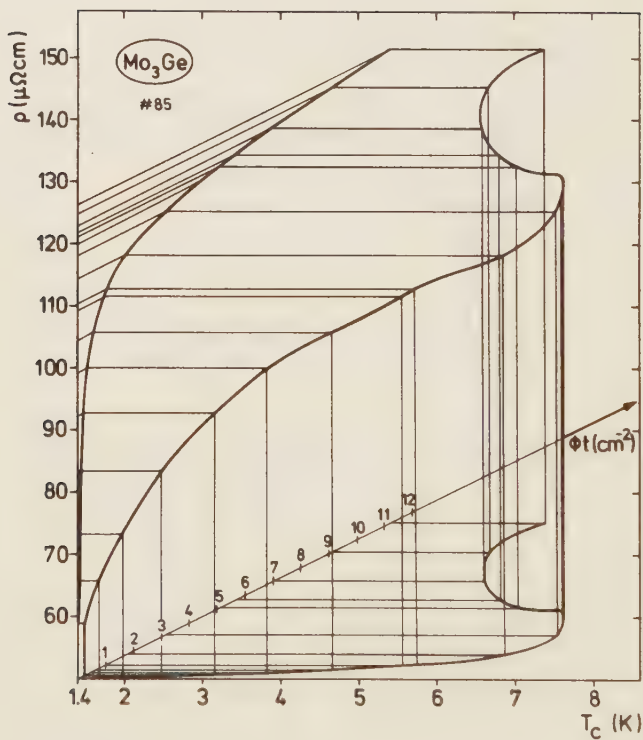
Die Schwerionenbestrahlung bei tiefer Temperatur brachte hingegen überraschende Ergebnisse (Lehmann et al., 1980b/c, 1981/a). Ähnlich der α -Teilchenbestrahlung steigt T_C zunächst von 1.45 K auf 6.5 K an, durchläuft aber ein Maximum und sinkt auf einen Sättigungswert von etwa 3.5 K ab (Fig. 27). Ein solches Verhalten wurde bisher noch nie in einer A15-Verbindung beobachtet. Die lineare Dosisskala verdeutlicht, daß der Abfall (um 3 K !) sehr viel langsamer vor sich geht als der Anstieg (um ≈ 5 K). Auch im Bereich des T_C -Abfalls werden die Proben weiter geschädigt, wie aus einem weiteren Anstieg des spezifischen Widerstands ersichtlich ist. In Figur 28 wird für zwei Proben (# 83 / # 85) ϱ als Funktion der Dosis gezeigt. An drei Stellen sind die jeweiligen T_C -Werte eingetragen, das T_C -Maximum befindet sich an der Position des starken Pfeils in der linken Bildhälfte. Bei der letzten Bestrahlungsdosis deutet sich eine beginnende Sättigung in ϱ an, durch eine Abweichung von der linearen Zunahme. Eine zusammenfassende Darstellung der Effekte auf ϱ und T_C in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis wurde in Fig. 29 versucht, die die Abbildungen 27 und 28 vereint.



Figur 27: Verhalten von T_C von Nb₃Ge bei Bestrahlung als Funktion der Dosis.

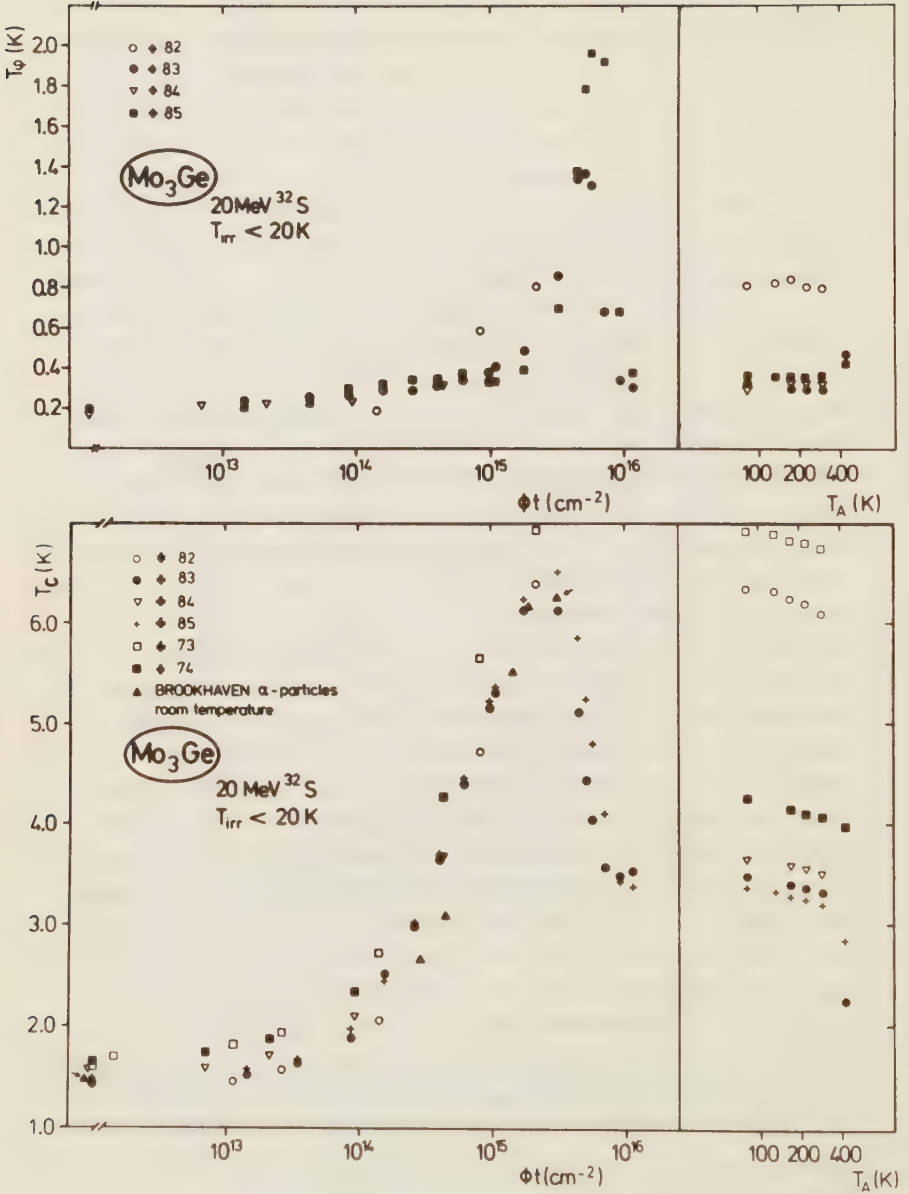


Figur 28: Verhalten von ρ bei Bestrahlung von Mo_3Ge als Funktion der Dosis Φt . Die Fluenz, bei der das T_C -Maximum auftritt, ist durch den starken Pfeil gekennzeichnet, die T_C -Angaben sind jeweils für die Proben # 83 / # 85.



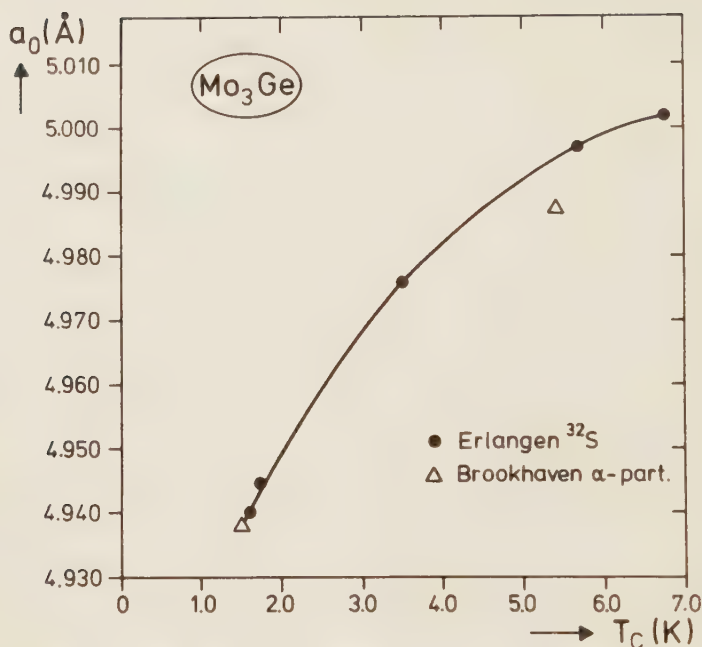
Figur 29: T_C und S von Mo₃Ge in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Die Dosisachse ist in Einheiten von 10^{15} unterteilt.

Die T_C - ϕt -Korrelation der Bestrahlung mit α -Teilchen (A.K. Ghosh, 1980) wurde mit Schwefelionen verglichen, in dem die Fluenzen mit n_t aus Tabelle 8 normiert wurden. Wie Figur 30 zeigt, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die Anfangs- und Endwerte der α -Bestrahlung sind mit einem kleinen Pfeil gekennzeichnet. Der Bereich des T_C -Abfalls, d.h. der Hochdosisbereich, war mit α -Teilchen nicht zugänglich, da vor Erreichen der benötigten Dosis aufgrund der He-Einlagerungen im Substrat (gestoppte Projektilen) und der hohen Bestrahlungstemperatur (Diffusion), He-Gasblasen an der Grenzfläche Film-Substrat die Proben zerstörten (Ghosh, 1980). Beim Vergleich mit Hoch- T_C -A15-Verbindungen bietet sich die Gegenüberstellung von Mo_3Ge und Nb_3Ge an, da sich wegen der sehr ähnlichen Massen und Kernladungszahlen von Mo und Nb die Wirkungsquerschnitte der Defekterzeugung nur unwesentlich unterscheiden. Das T_C -Maximum in Mo_3Ge und der Sättigungswert der T_C -Absenkung in Nb_3Ge werden bei der gleichen Bestrahlungsdosis von $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ erreicht (vgl. Figur 5). Unterschiede treten auf im Hochdosisverhalten (Nb_3Ge : T_C konstant; Mo_3Ge : T_C sinkt ab) und bei der Übergangsbreite $T\varphi$. Während bei den Hoch- T_C -A15-Verbindungen $T\varphi$ zunächst ansteigt, um schmaler zu sein als vor Bestrahlung sobald T_C die Sättigung erreicht ($\phi t \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), steigt $T\varphi$ in Mo_3Ge erst stark an, nachdem das T_C -Maximum erreicht wurde (Figur 30, obere Bildhälfte). Beim T_C -Abfall nach dem Durchlaufen des Maximums bleibt der Einsatzpunkt der Supraleitung nahezu unverändert, der Phasenübergang wird breit und bekommt Ausläufer zu tieferer Temperatur. Dies weist auf starke Umordnungen in den Proben hin, bzw. auf Inhomogenitäten der Defektverteilung. Erst wenn T_C auf $< 4 \text{ K}$ abgesunken ist, fällt auch $T\varphi$ und ist im Bereich der T_C -Sättigung um 3.5 K etwa so breit wie bei gleichem T_C vor dem T_C -Maximum. Die Erholung von T_C bis auf 290 K ist gering, T_C sinkt bei allen Proben leicht ab. Das Sinken von T_C in den am höchsten bestrahlten Proben könnte man als inverses Erholungsverhalten, wie in den typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen, deuten, wo T_C vor dem Bereich



Figur 30: Änderung der Übergangsbreite T_ϕ (obere Bildhälfte) und Übergangstemperatur T_C (untere Bildhälfte) von Mo_3Ge mit der Bestrahlungsdosis Φt und der Erholungstemperatur T_A .

der T_c -Sättigung auf der Bestrahlungskurve zurückläuft, sich im Bereich der T_c -Sättigung aber umgekehrt verhält. Bei allen Proben erholt sich bis 290 K der spezifische Widerstand nur sehr gering ($< 2 \mu\Omega\text{cm}$). Einige Proben wurden in Quarzröhrchen unter He-Schutzgas eingeschmolzen und im Kammerofen bei 150°C getempert. Bei den hochbestrahlten Proben sinkt dabei T_c stark ab. Dies könnte als Rekristallisation der A15-Phase gedeutet werden, die in stark geschädigten Proben aufgrund der homogenen Defektverteilung eher, d.h. bei niedrigerer Temperatur, einsetzen sollte als bei Proben im ansteigenden Teil der T_c - ρ -Korrelation. Eine Rekristallisation konnte jedoch durch Röntgen-Strukturanalysen nicht bestätigt werden, da beim Aufheizen der Proben auf höhere Temperatur (300°C) die Filme durch Bruch des Quarzröhrchens im Ofen zerstört wurden. Das Erholungsverhalten von T_ρ ist bei 290 K ebenfalls gering, der Anstieg bei der 150°C -Messung unterstützt die obige Deutung. Die Gitterkonstante a_o nimmt bei Bestrahlung von A15-Verbindungen i.a. zu (Poate et al., 1976; Müller, 1980), die Änderung $\Delta a_o/a_o$ ist kleiner als 1 %. In Mo_3Ge wurde eine sehr starke Änderung von a_o um maximal 1.27 % festgestellt (Fig. 31). Die gemessenen Werte stimmen gut mit den Werten nach α -Bestrahlung (Gurvitch et al., 1978) überein. Mit steigender Bestrahlungsdosis fällt die Intensität der A15-Linien, sie werden breiter und die höher indizierten Linien verschwinden. Nach den höchsten Bestrahlungsdosen konnten nur noch die 3 niedrigst-indizierten A15-Linien identifiziert werden, alle anderen A15-Linien waren verschwunden. Eine Bestimmung des Gitterparameters war aber nicht mehr möglich. Die bcc-Linien der Mo-Ausscheidungen in den Proben waren nach den höchsten Bestrahlungsdosen in ihrer Intensität unverändert, wurden aber asymmetrisch zu niedrigeren Gitterparametern hin. Die Abnahme des Mo-Gitterparameters von $3.145 \text{ \AA}$ auf $3.140 \text{ \AA}$ ist eine Folge der bestrahlungsinduzierten Bildung von Leerstellen. Rückstoßimplantierte Ge-Atome in den Mo-Ausscheidungen würden hingegen zu einem Anwachsen von a_o führen.



Figur 31: Änderung des Gitterparameters a_0 von Mo_3Ge in Abhängigkeit von T_c bei Bestrahlung.

Nachdem in amorphen, kalt kondensierten Mo-Filmen kritische Temperaturen bis 8.5 K gemessen wurden (Collver und Hammond, 1973), ist an dieser Stelle die Frage zu klären, ob der T_c -Anstieg durch amorphe Mo-Phasen (defekt- oder fremdatom-stabilisiert) hervorgerufen sein könnte und kein Effekt der gestörten A15-Phase ist. Gegen eine amorphe Mo-Phase können folgende Argumente angeführt werden:

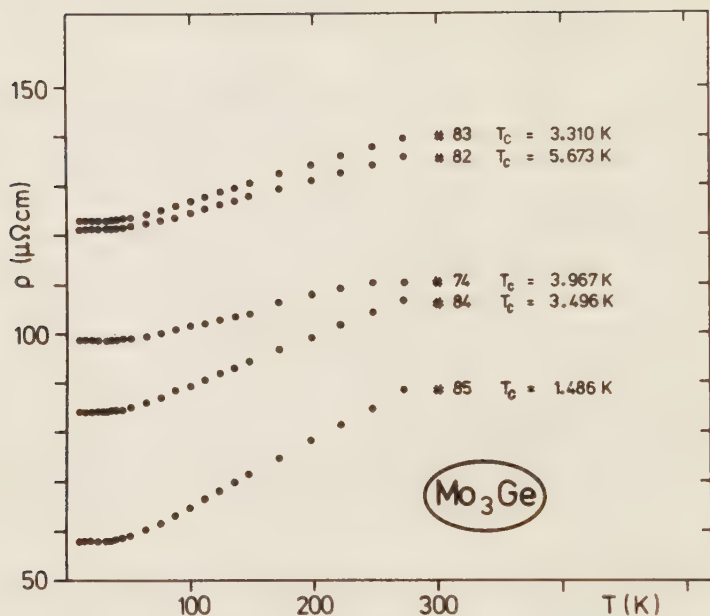
- (i) Die Röntgenstrukturuntersuchungen ergeben keine Hinweise auf amorphes Mo.
- (ii) Die kritische Temperatur T_c kann zwar durch Implantation von Schwerionen erhöht werden, nicht aber nur durch Fehlordnung, d.h. im Durchschuß. In Mo-Proben

mit geringem Verunreinigungsgehalt wurde bei Durchschuß oder Implantation von Edelgasen keine T_C -Erhöhung über 1.2 K hinaus beobachtet (Linker, Meyer, 1976; Linker, 1981).

- (iii) Der T_C -Anstieg bei Strahlenschädigung ist mit dem Gehalt an Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, korreliert (Meyer, 1980). Aus Untersuchungen der Sauerstoffkonzentration in Mo-Filmen, die bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft oder gesputtert wurden, ist bekannt, daß bei den Präparationsbedingungen der hier untersuchten Mo_3Ge -Proben der Sauerstoffgehalt gering ist, da bei einer Substrattemperatur von 750°C Sauerstoff aus der Probe herausdiffundiert (Meyer, 1981).
- (iv) Rückstoßimplantation von Ge in Mo durch Bestrahlung von Mo-Filmen, auf die eine Ge-Schicht aufgedampft wurde, wird nicht beobachtet, man findet keine signifikante T_C -Erhöhung (Gurvitch et al., 1978; Ghosh, 1980).
- (v) Figur 32 zeigt $g(T)$ für verschieden hoch bestrahlte Mo_3Ge -Proben. Man beobachtet keine negativen Temperaturkoeffizienten in den hochbestrahlten Proben (obere Kurve), die in nach Bestrahlung amorphen A15-Verbindungen oder den amorph präparierten Gegenständen der Hoch- T_C -A15-Verbindungen auftreten (Tsuei, 1978; Bieger et al., 1980).
Bei den hochbestrahlten Mo_3Ge Proben wird bei Erholung auch keine g -Erhöhung gemessen, wie in amorphen Proben.

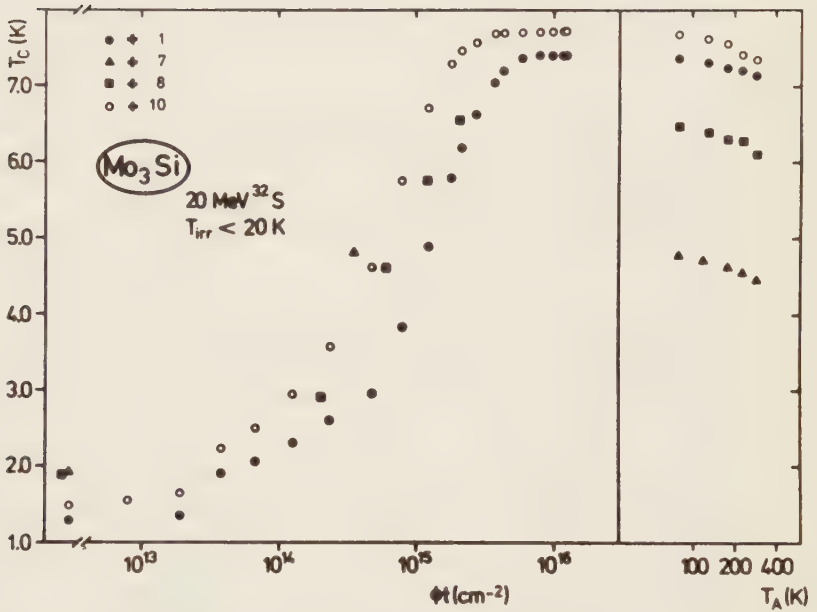
2. Mo_3Si

Nach den überraschenden Ergebnissen im Hochdosisbereich der Bestrahlung von Mo_3Ge wurde erstmals ein Bestrahlungsexperiment an der zu Mo_3Ge isoelektronischen Verbindung Mo_3Si durchgeführt (Lehmann et al., 1981a; Lehmann und Saemann-Ischenko, 1981). Auch hier findet man einen bestrahlungs-



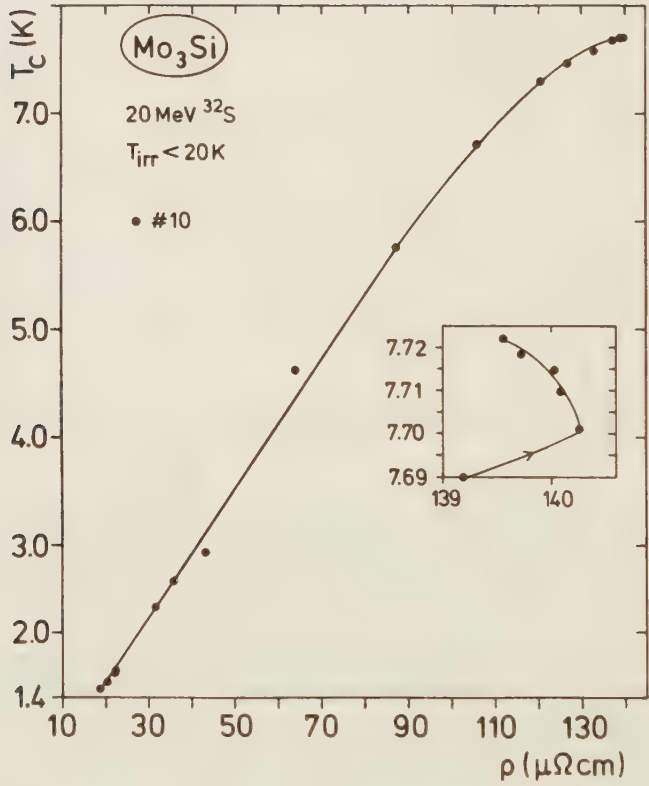
Figur 32: $\rho(T)$ von verschieden bestrahlten Mo_3Ge -Proben.

induzierten T_c -Anstieg (Figur 33). Bei der gleichen Dosis, bei der in Mo_3Ge das T_c -Maximum erreicht wird, erreicht T_c von Mo_3Si ebenfalls einen Maximalwert der zugleich der Sättigungswert bei hohen Bestrahlungsdosen ist. Im Vergleich zu den Hoch- T_c -A15-Verbindungen liegt bei Mo_3Si exakt (auch mit gleicher Dosisabhängigkeit) eine Umkehrung des Bestrahlungseffektes vor. Der spezifische Widerstand steigt zunächst linear mit T_c an (Figur 34), erreicht einen Maximalwert und fällt bei den höchsten Bestrahlungsdosen wieder etwas ab, begleitet von einem weiteren geringen T_c -Anstieg. Die Übergangsbreite $T\varphi$ zeigt bis zum Erreichen des Beginns der T_c -Sättigung ($\approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) das von den Hoch- T_c -A15-Verbindungen her bekannte Verhalten. Die zunächst schmale Übergangsbreite steigt stark an, erreicht ihren Maximalwert bei 50 % der gesamten T_c -Änderung und ist am Beginn der T_c -Sät-

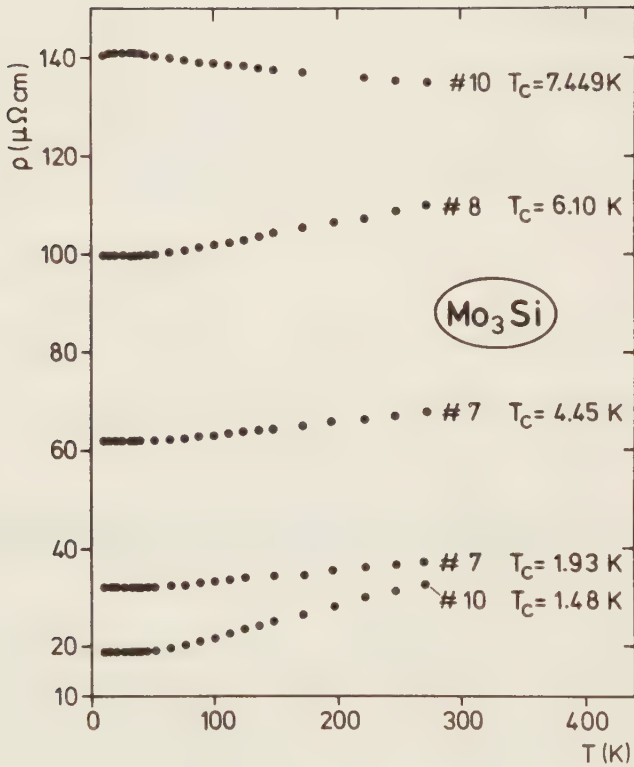


Figur 33: Änderung von T_C von Mo_3Si in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis Φt und der Erholungstemperatur T_A .

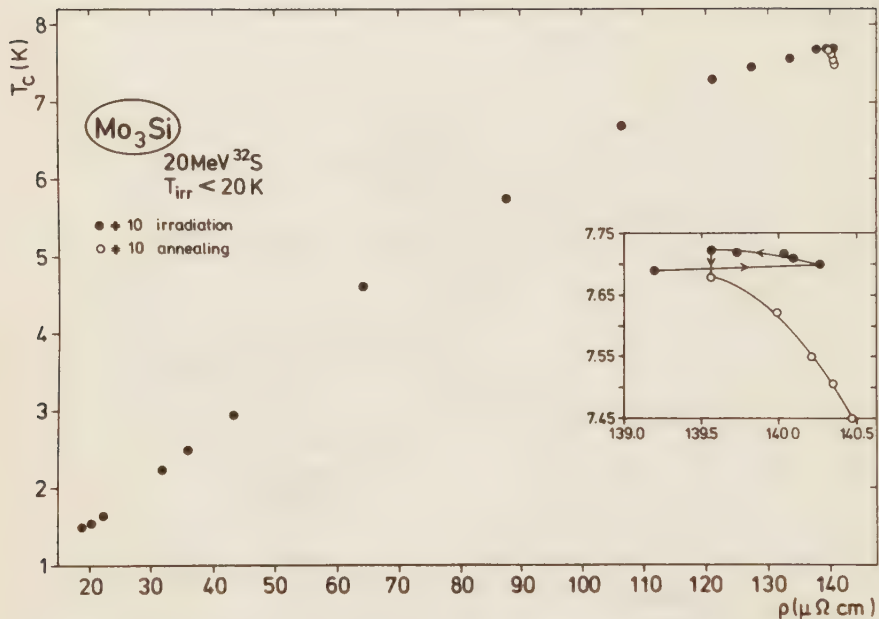
tigung ebenso schmal oder schmaler als im ungeschädigten Material. Im Dosisbereich größer $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ beobachtet man bei Mo_3Ge ein Absinken von T_C und eine starke Zunahme von T_φ . In Mo_3Si bleibt T_C in diesem Dosisbereich konstant bzw. steigt nur noch leicht an, die Übergangsbreite T_φ aber, die bereits wieder schmal gewesen ist, steigt nochmals an und erreicht den Ausgangswert erst bei Erholung auf 290 K. Der Gitterparameter steigt wie in Mo_3Ge stark an. Die gemessene Änderung $\Delta a_0/a_0$ beträgt 0.41 % für $T_C = 4.45 \text{ K}$ und 1.17 % für $T_C = 6.10 \text{ K}$. Die bis zur T_C -Sättigung bestrahlten Proben waren amorph. Ihr T_C stimmt gut überein mit amorphen Proben der Zusammensetzung $\text{Mo}_{.70}\text{Si}_{.30}$, die durch Co-



Figur 34: Bestrahlungsinduzierte Korrelation zwischen T_c und spezifischem Restwiderstand ρ in Mo_3Si .



Figur 35: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ verschieden geschädigter Proben von Mo_3Si .



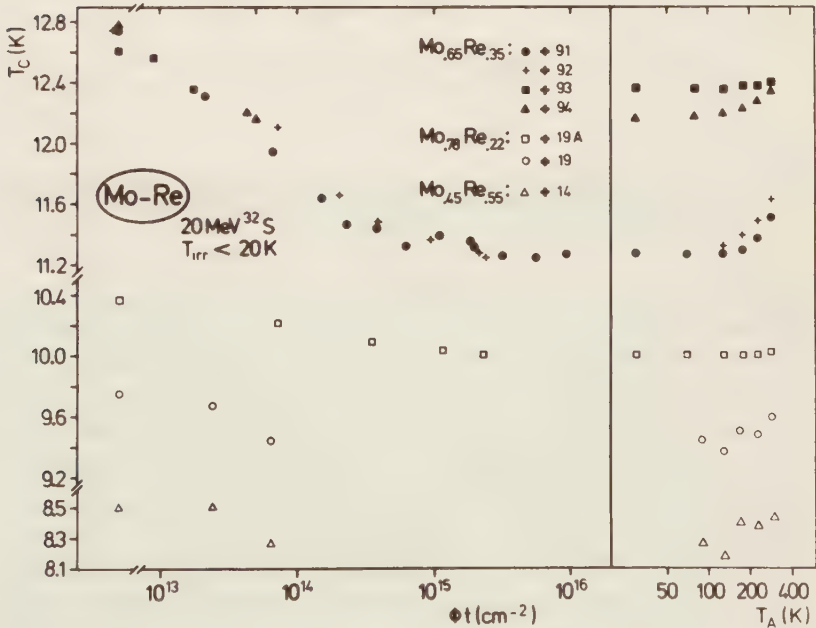
Figur 36: Korrelation T_C - ρ in Mo₃Si bei Bestrahlung (volle Symbole) und Erholung. Im Insert erkennt man das Durchlaufen eines ρ -Maximums bei Bestrahlung und die Zunahme von ρ bei Erholung.

Verdampfen auf Substrate bei 77 K hergestellt wurden ($T_C = 6.8 - 7.2$ K) oder mit bcc-Proben der Zusammensetzung Mo_{0.75}Si_{0.25} ($T_C = 7.1 - 7.8$ K), die in gleicher Weise präpariert waren (Johnson et al., 1979). Wie erwartet, zeigen die hochbestrahlten Proben negative Temperaturkoeffizienten (Figur 35). Das Erholungsverhalten von T_C für vier bestrahlte Proben wird in der rechten Hälfte von Figur 33 gezeigt. Bei allen Proben sinkt T_C leicht ab. Der spezifische Widerstand ρ zeigt das inverse Erholungsverhalten der Hoch- T_C -A15-Verbindungen und fällt im Bereich vor der T_C -Sättigung, steigt aber in den hochbestrahlten (amorphen) Proben bei Erholung an. Figur 36 demonstriert dieses Ver-

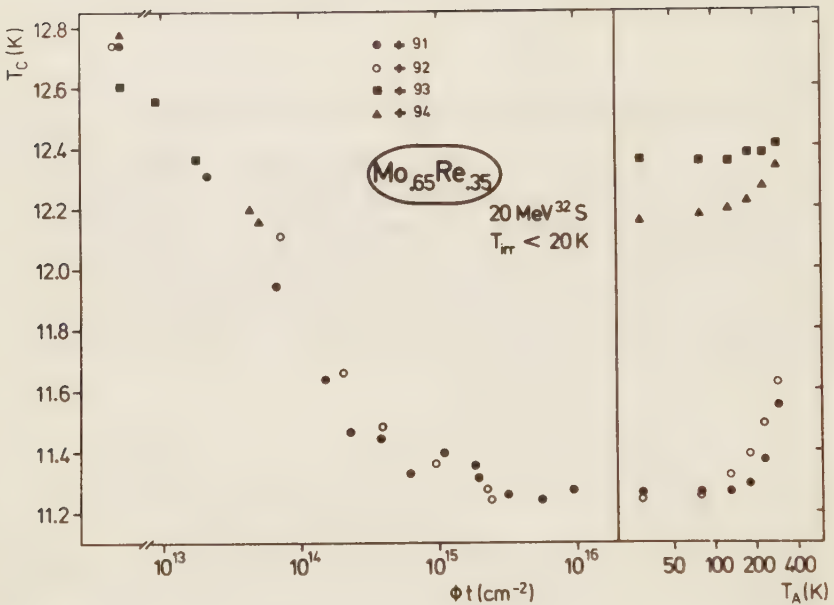
halten. Der Insert zeigt sowohl das Durchlaufen eines Maximums in ϱ bei Bestrahlung, als auch steigendes ϱ und fallendes T_c bei Erholung (offene Symbole).

III. Atypische A15-Verbindungen aus dem System Mo-Re

Die aus dem System Mo-Re untersuchten Proben überdeckten in ihrer Zusammensetzung den Bereich des in atypischen A15-Verbindungen bevorzugten e/a-Verhältnisses von 6.4. Figur 37 zeigt die Änderung von T_c mit der Bestrahlungsdosis und bei Erholung aller bestrahlten Proben, Figur 38 zeigt analog die Effekte für die repräsentative Zusammensetzung $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ mit $e/a = 6.35$.

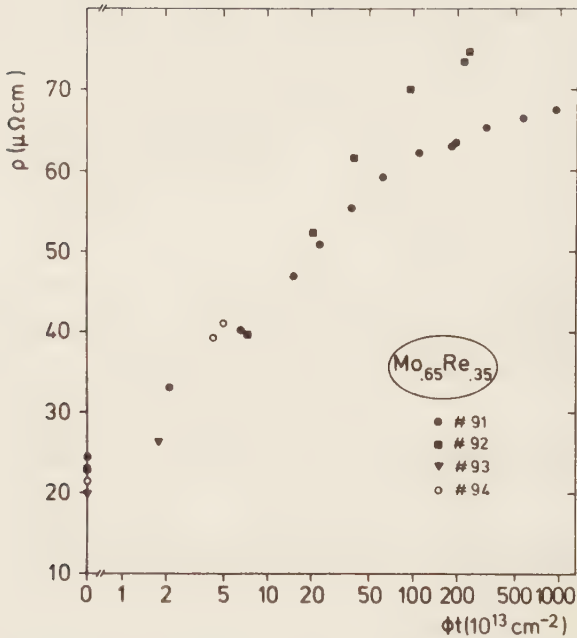


Figur 37: Änderung von T_c bei Bestrahlung und Erholung für alle bestrahlten Mo-Re Proben verschiedener Zusammensetzung.



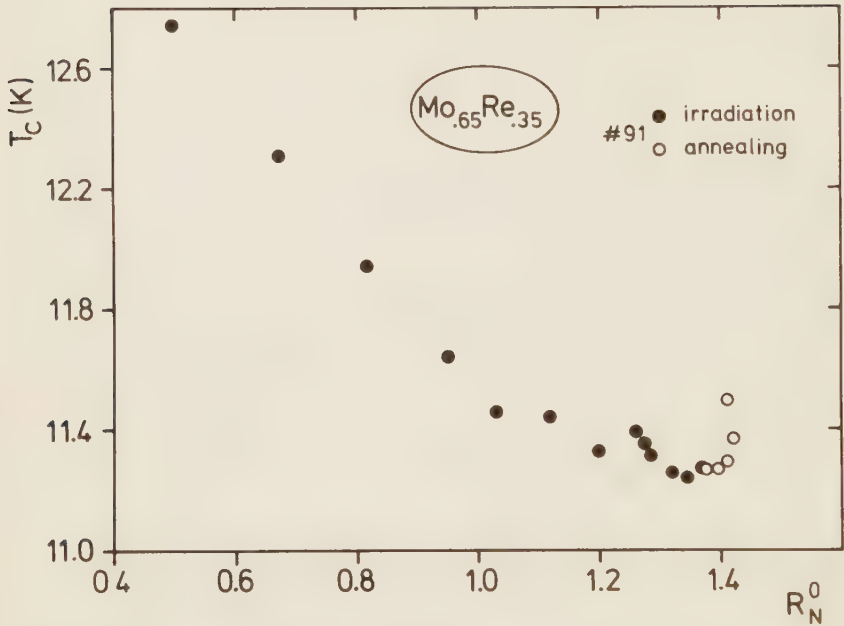
Figur 38: Änderung von T_C von Mo-Re-Proben mit dem für atypische A15-Verbindungen repräsentativen $e/a = 6.35$ bei Bestrahlung und Erholung.

Vergleicht man die Bestrahlungseffekte an den Proben # 14 (Zusammensetzung $\text{Mo}_{.45}\text{Re}_{.55}$, $e/a = 6.55$), # 91 (Zusammensetzung $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$, $e/a = 6.35$) und # 19 (Zusammensetzung $\text{Mo}_{.78}\text{Re}_{.22}$, $e/a = 6.22$), so bewirkt die Dosis von $6.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ die gleiche T_C -Absenkung von $(0.237 \pm 0.010) \text{ K}$. Bei der zweiten Bestrahlung der Probe 19 (neue Bezeichnung 19A) waren die Bestrahlungseffekte schwächer, was auf die Vorgeschichte zurückgeführt werden kann (siehe unten). Probe # 91 wurde bis in den Bereich der T_C -Sättigung bestrahlt (vgl. Fig. 38). Die gesamte T_C -Abnahme normiert auf den Startwert von T_C beträgt nur 11.5 %, gegenüber 66 % (Nb_3Al) bis 91 % (V_3Si) bei den Hoch- T_C -A15-Verbindungen. Bisher wurde in der Literatur



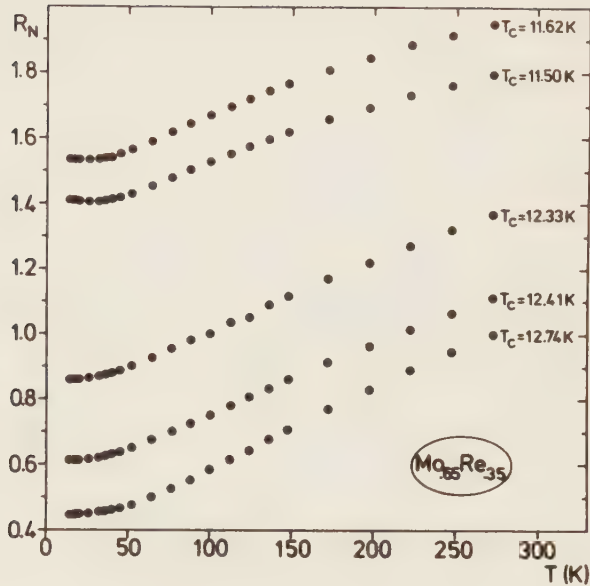
Figur 39: Änderung des spezifischen Widerstands ρ von $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ als Funktion der Bestrahlungsdosis Φt .

nur über zwei Bestrahlungsexperimente an atypischen A15-Verbindungen berichtet. In Mo_3Os wurde eine maximale T_C -Absenkung von 16 % nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen bei 150°C gefunden (Sweedler et al., 1977) und in $\text{Mo}_{.40}\text{Tc}_{.60}$ nach Bestrahlung mit einer einzigen Neutronendosis, die bei Nb_3Sn eine T_C -Absenkung von 18.0 K auf 16.0 K bewirkte, wurde keine signifikante T_C -Änderung festgestellt (Giorgi et al., 1979). Probe # 19A wurde mit einer Dosis bestrahlt, die bei den typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen im Bereich der T_C -Sättigung liegt; die gesamte T_C -Änderung dieser Probe war nur 3.7 %.



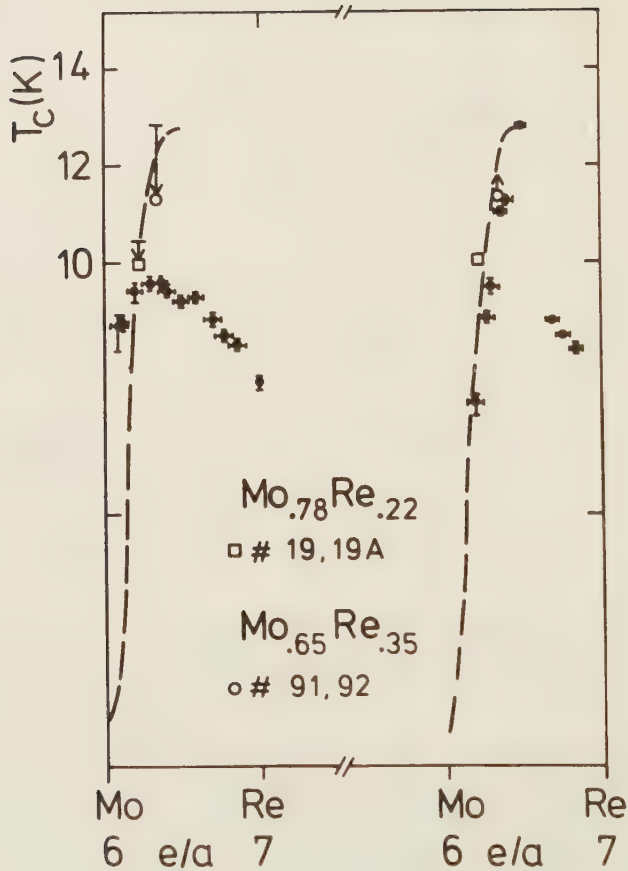
Figur 40: Änderung von T_C einer $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ -Probe in Abhängigkeit von $R_N^0 = \frac{\rho(14 \text{ K}, \Phi t)}{\rho(273 \text{ K} / \Phi t = 0)}$ bei Bestrahlung und Erholung.

Wie bei Bestrahlung der typischen A15-Verbindungen erhält man eine lineare Abhängigkeit von T_C vom Restwiderstand über den Bereich der T_C -Absenkung bis zum Erreichen des Sättigungswertes von T_C (vgl. Fig. 48), die gesamte ρ -Änderung ist jedoch kleiner (Fig. 39). Während bei den typischen und Niedrig- T_C -A15-Verbindungen Sättigungswerte von ρ im Bereich zwischen 110 und 150 $\mu\Omega\text{cm}$ erreicht werden (vgl. Fig. 18, 22, 28, 34), zeichnet sich bei der am höchsten bestrahlten Probe 91 eine Sättigung bei weitaus niedrigeren ρ -Werten ($\approx 70 \mu\Omega\text{cm}$) ab. Figur 40 zeigt eine Auftragung von T_C über R_N^0 , den auf den Widerstandswert bei Zimmertemperatur vor Bestrahlung normierten Widerstand bei 14 K. Obwohl die Tempe-



Figur 41: Temperaturabhängigkeit des normierten Widerstands $R_N = \varrho(T, \phi_t) / \varrho(273 \text{ K}, \phi_t = 0)$ von unterschiedlich bestrahlten $\text{Mo}_{0.65}\text{Re}_{0.35}$ -Proben.

raturabhängigkeit des spezifischen Widerstands keine Hinweise auf amorphe Proben liefert (Figur 41), steigt ϱ bei Erholung in der hochbestrahlten Probe leicht an, wie in den amorphen Proben von typischen A15-Verbindungen. Die kritische Temperatur steigt bei Erholung umso stärker, je größer die T_C -Absenkung durch Bestrahlung war, während in den typischen A15-Verbindungen die Erholungseffekte umso kleiner sind, je größer die bestrahlungsinduzierte Änderung war. Der Verlauf von ϱ mit der Temperatur ändert sich weit weniger als bei den bisher untersuchten Verbindungen, auch im hochgeschädigten Zustand besitzen die Proben noch einen starken temperaturabhängigen Anteil von ϱ .



Figur 42: Vergleich der Effekte von Bestrahlung (links) und Erholung (rechts) an Mo-Re mit den Ergebnissen von Collver und Hammond (1973). Die linke Bildhälfte gibt T_C nach kalter Kondensation bei 4.2 K an, die rechte nach Anlassen bei 300 K, Abkühlen auf 4.2 K und anschließender Messung. Gestrichelt sind die maximal erreichbaren T_C -Werte in kristallinen Proben angegeben.

Collver und Hammond (1973) untersuchten das Legierungssystem Mo-Re, d.h. sie stellten Proben her mit unterschiedlichen e/a-Verhältnissen zwischen 6 = Mo und 7 = Re. Ein Vergleich der Bestrahlungsexperimente mit den Ergebnissen von Collver und Hammond wird in Figur 42 vorgenommen. Die Abbildung wurde aus der Originalarbeit entnommen. Im linken Teil sind die T_C -Werte der amorphen Proben gezeigt, hergestellt durch Elektronenstrahlverdampfen auf Saphirsubstrate bei 4.2 K. Die gestrichelte Linie gibt die maximalen T_C -Werte der jeweiligen kristallinen Gegenstücke an. Die Pfeile kennzeichnen den Bestrahlungseffekt an den hier untersuchten Proben. Nach Bestrahlung besitzen die hochgestörten Proben ein sehr viel höheres T_C als die kalt kondensierten Schichten. Interessant wird nun der rechte Teil der Abbildung, der die T_C -Werte der Collver-Hammond-Proben nach Aufwärmen auf 300 K, Abkühlen auf 4.2 K und anschließender Messung zeigt, sowie den Erholungseffekt der bestrahlten Proben bis 290 K. Die kalt kondensierten Proben der Zusammensetzung um $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ zeigen einen starken T_C -Anstieg und sind nahe den bestrahlten Proben.

Daraus ergeben sich unmittelbare Folgerungen für hochgestörte bestrahlte A15-Materialien:

- (i) Die kritische Temperatur T_C stark gestörter Verbindungen kann von den Präparationsbedingungen abhängen, kalte Kondensation und Bestrahlung führen zu verschiedenen "Defektzuständen". Die Übereinstimmung von T_C nach kalter Kondensation und Hochdosisbestrahlung ist material-spezifisch (z.B. Mo_3Si , Nb_3Ge).
- (ii) Da nach Erholung auf Raumtemperatur, wobei nur Defektreaktionen mit sehr niedriger Aktivierungsenergie ablaufen können, d.h. Änderungen in der Nahordnung finden statt, eine langreichweitige Ordnung kann sich aber nicht ausbilden, die T_C -Werte der kalt kondensierten und bestrahlten Proben übereinstimmen, existiert ein Gleichgewichtszustand des stark gestörten Kristallgitters, eine "Gleichgewichtsnahordnung".

Ein Vergleich des Verhaltens im Hochdosisbereich aller in dieser Arbeit untersuchten A15-Materialien wird in Teil E.IV. vorgenommen.

E. Diskussion der Meßergebnisse

I. Der elektrische Widerstand in A15-Verbindungen

Woodard und Cody (1964) wiesen erstmals darauf hin, daß Materialien, die Supraleitung mit hohen Sprungtemperaturen zeigen, auch ein anomales Verhalten des normalleitenden elektrischen Widerstands aufweisen. Bereits bei den ersten Messungen der Temperaturabhängigkeit $\rho(T)$ in polykristallinen A15-Proben fanden Sarachik et al. (1963) sowohl im Bereich kleiner, als auch bei hohen Temperaturen anomales Verhalten. Abweichend von den Vorhersagen einer überall positiven Krümmung ($\frac{d^2\rho}{dT^2}$), die sich bei hohen Temperaturen einem linearen Verlauf nähert, in der Bloch-Theorie (F. Bloch, 1928), existiert ein Wendepunkt von $\rho(T)$ (etwa zwischen 50 K und 400 K) oberhalb dessen die Krümmung negativ ist (vgl. Figuren 25, 26, 32, 35, 41). Dieses Verhalten wird allgemein als "Abweichung von der Linearität" bzw. dvl (= deviation from linearity) bezeichnet.

Fisk und Webb (1976) nannten diesen Effekt "Sättigung", da in den Hoch- T_C -A15-Verbindungen der spezifische Widerstand einen Wert von $\approx 150 \mu\Omega\text{cm}$ nicht übersteigt. Als Grund für die Tendenz zur Sättigung vermuteten sie einen Effekt, der die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen begrenzt. Wenn aufgrund der starken Elektron-Phononen-Streuung die mittlere freie Weglänge l vergleichbar mit den interatomaren Abständen wird, ist eine weitere Verkürzung von l nicht möglich, das Konzept einer freien Weglänge bricht zusammen. Im Bereich tiefer Temperatur zeigen die typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen einen Verlauf von $\rho(T)$ proportional zu T^2 und nicht proportional T^3 (s-d-Interbandstreuung) oder T^5 , wie er von Elektron-Phonon-Streumodellen vorhergesagt wird.

Bei Schädigung der A15-Verbindungen nimmt der temperaturabhängige Anteil des Widerstands sehr stark ab, wohingegen der Widerstandswert bei hohen Temperaturen etwa gleich bleibt (Adrian et al., 1978; Müller et al., 1980). Es besteht eine

Korrelation zwischen T_c und der Größe des thermischen Anteils von ρ (Lutz et al., 1976; Testardi et al., 1976, 1977). Zum Vergleich von Dünnschichtproben sind im allgemeinen die Widerstandsverhältnisse (RR) weit besser geeignet als Absolutwerte von ρ (Testardi et al., 1977).

Bei sehr starker Gitterfehlordnung kann der thermische Anteil von ρ völlig verschwinden und es können sogar negative Temperaturkoeffizienten im Bereich zwischen T_c und Raumtemperatur auftreten (z.B. Nb_3Sn : Fig. 25; Nb_3Ge : Müller et al., 1980; Mo_3Si : Fig. 35).

Die starke Änderung und das Verschwinden des thermischen Widerstands sind gleichbedeutend mit der Nichtgültigkeit der Matthiessen'schen Regel und es kann vermutet werden, daß Defekte in A15-Verbindungen einen starken Einfluß auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung haben.

Vor Diskussion des anomalen $\rho(T)$ -Verhaltens soll zunächst der erwartete "normale" Verlauf anhand der Bloch-Boltzmann-Theorie kurz umrissen werden (Ziman, 1960; Allen, 1978, 1980).

1. Die Bloch-Boltzmann-Theorie

Die Boltzmann-Gleichung beschreibt die Änderung einer Verteilungsfunktion $f_k(\underline{r})$ der Zahl der Ladungsträger im Zustand $\underline{k}$ in der Umgebung von $\underline{r}$. Mechanismen, die die Änderung der Verteilung bewirken, sind Diffusion, der Einfluß äußerer elektrischer und magnetischer Felder und Streuung.

Der Streuterm ist sehr komplex, da die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller anderen Zustände in den $\underline{k}$ -ten gebildet werden muß, die jeweils von den Besetzungszahlen abhängen (Integral über $\underline{k}$ mit f_k im Integrand). Man macht deshalb immer die vereinfachende Annahme, daß im thermischen Gleichgewicht der Streuterm verschwindet. Bei Annahme kleiner Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung kann die Boltzmann-Gleichung linearisiert werden. Zur Lösung mit Hilfe eines Variationsverfahrens wird eine Funktion ϕ_k eingeführt, die ein Maß für die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung f_k^0 ist, gewichtet mit einem Faktor, der von der Verteilung abhängt

$$f_k = f_k^0 - \phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \quad (24)$$

Die linearisierte Boltzmann-Gleichung für Elektronen in einem zeitlich konstanten äußeren elektrischen Feld $\underline{E}$ im stationären Fall, die den ohmschen Anteil des Stroms beschreibt, ergibt sich zu:

$$-e \underline{E} \underline{v}_k \left(\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) = \sum_{k'} Q_{kk'} \phi_{k'} \quad (25)$$

Die Verteilungsfunktion f_k der Elektronen im Zustand $\underline{k}$ mit der Geschwindigkeit $\underline{v}_k = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial \underline{k}}$ ist die Fermifunktion und der Streuoperator $Q_{kk'}$ ist die Summe der Terme, die Streuung an Verunreinigungen, Streuung an Phononen und Coulombstreuung (Elektron-Elektron-Streuung) beschreiben. Gleichung (25) beruht auf folgenden 4 Annahmen:

- (i) Das elektrische Feld $\underline{E}$ und die Ströme werden in halb-klassischer Theorie beschrieben, d.h. das $\underline{E}$ -Feld "beschleunigt" Elektronen gemäß

$$\dot{\underline{k}} = -e \frac{\underline{E}}{\hbar}$$

und der Strom wird durch Elektronen mit einer Bandgeschwindigkeit in Richtung von $\underline{E}$ verursacht.

$$\underline{j} = -e \sum_{\underline{k}} \underline{v}_k \phi_k \left(\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (26)$$

- (ii) Bandelektronen benehmen sich wie ein Gas mit schwacher Streuung, d.h. Streuereignisse sind statistisch von einander unabhängig und $k_F \cdot l \gg 1$. Dabei ist k_F der Fermiimpuls und l die mittlere freie Weglänge der Elektronen.

(iii) Es gilt die "Blochsche Annahme":

Das Phononensystem wird behandelt als ob es sich im thermischen Gleichgewicht befände.

(iv) Zur Berechnung des Phononenanteils des Stoßoperators wird nur der erste Term in der Taylorentwicklung des Elektron-Phonon-Wechselwirkungsoperators verwendet.

Die Lösung von (25) mit einem Variationsverfahren liefert (Allen, 1978; Allen et al., 1978):

$$S_{\text{ideal}}(T) = S_0 + \frac{4\pi\hbar^2}{\Omega_p^2 \tau_{\text{ep}}} \quad (27)$$

$$\Omega_p^2 = \frac{4}{3} \pi e^2 \hbar^2 N(E_F) \langle v_F^2 \rangle \quad (28)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{ep}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \lambda_{\text{tr}} k_B T \quad (29)$$

$$\lambda_{\text{tr}}(T) = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha_{\text{tr}}^2 F(\omega)}{\omega} \left[\frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right]^2 d\omega \quad (30)$$

In diesen Gleichungen sind Ω_p die Drude ($\omega \rightarrow 0$) Plasmafrequenz, $N(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante, $\langle v_F \rangle$ die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen auf der Fermifläche. $\alpha_F^2(\omega)$ ist bis auf zusätzliche Geschwindigkeitsfaktoren identisch mit der Funktion $\alpha_F^2(\omega)$ der Eliashbergtheorie der Supraleitung, die aus Tunnelmessungen bestimmt werden kann. Der Faktor in eckigen Klammern in Gleichung (30) für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ_{tr} für Transportvorgänge wird für hohe Temperaturen $T \gg \theta_D$ gleich eins und $\lambda_{\text{tr}}(T)$ wird maximal und unterscheidet sich kaum von λ_{sl} in der Supraleitung. Pinski et al. (1978) berechneten für Nb einen Unterschied von etwa 10 % zwischen λ_{tr} und λ_{sl} .

Eine vereinfachte Lösung von (27), gültig für $T = 0$ und $T \gg \theta_D$ ist

$$\varrho(T) \approx \varrho_0 + \varrho_1 T \quad (31)$$

Das Bloch-Grüneisen Ergebnis $\varrho(T) \propto T$ für hohe Temperaturen und $\varrho(T) \propto T^5$ für kleine Temperaturen erhält man in Debye-Näherung, wenn $\alpha_{tr}^2 F(\omega) = 2 \lambda_{tr} \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^4 \Theta(\omega_D - \omega)$ gesetzt wird.

Im folgenden wird eine Analyse des gemessenen $\varrho(T)$ -Verhaltens durchgeführt und die Abweichungen von der Bloch-Boltzmann-Theorie diskutiert, die zum Sättigungsphänomen führen.

2. Die Formel von Woodard und Cody

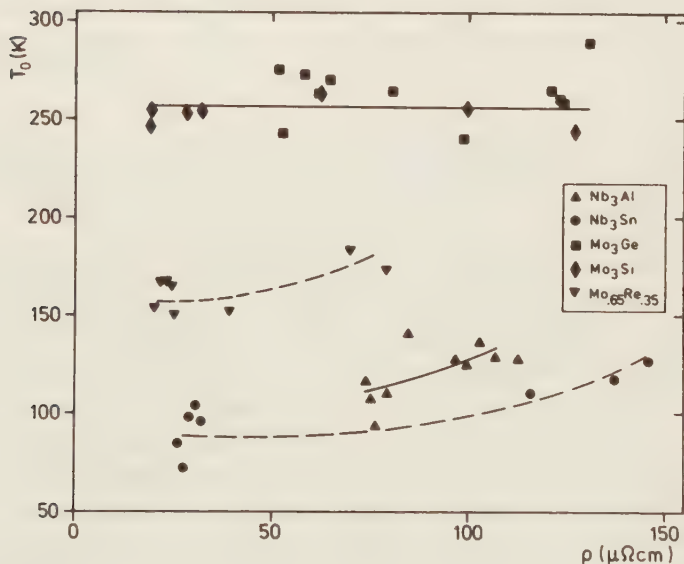
Eine empirische Formel, die das $\varrho(T)$ -Verhalten in A15-Verbindungen beschreibt, wurde erstmals von Woodard und Cody (1964) angegeben. Mit Hilfe von

$$\varrho(T) = \varrho_0 + bT + de^{-T_0/T} \quad (32)$$

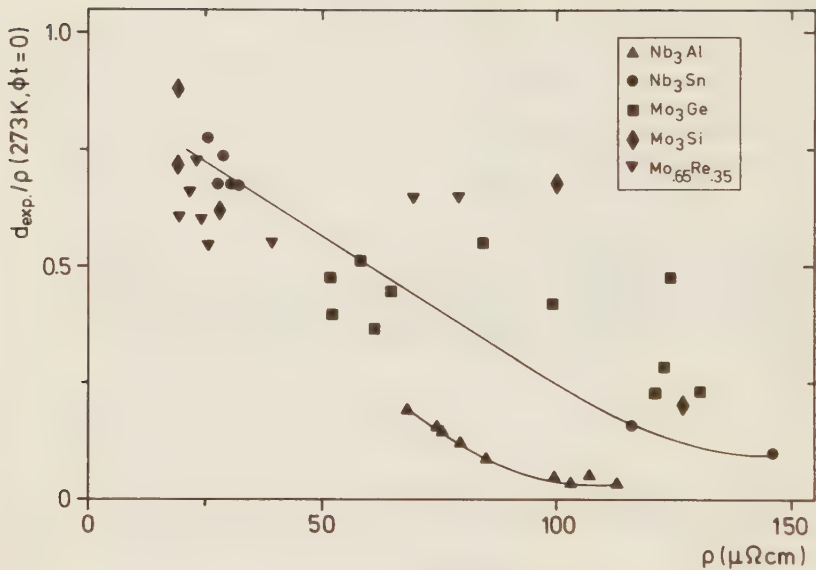
konnte $\varrho(T)$ von polykristallinen Nb_3Sn -Filmen im Temperaturbereich $T_c \leq T \leq 850$ K mit einer Genauigkeit von 1 % gefittet werden. Der Exponentialterm beschreibt den steilen Anstieg von ϱ bei kleinen Temperaturen und die Abweichung von der Linearität mit negativer Krümmung bei hohen Temperaturen. Williamson und Milewits (1976) fanden, daß bei Nb_3Sn für Fits im Bereich $T < 100$ K der lineare Term vernachlässigt werden kann, bei hohen Temperaturen aber der Exponentialterm allein keine ausreichende Beschreibung des $\varrho(T)$ -Verlaufs ergibt. Aus diesem Grund wurde bei den hier durchgeführten Fits immer $b \neq 0$ verwendet. Die Ergebnisse der $\varrho(T)$ -Fits nach der Formel von Woodard und Cody lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Formel (32) kann in allen untersuchten A15-Verbindungen
 - Nb_3Al , Nb_3Sn , Mo_3Ge , Mo_3Si , $Mo_{.65}Re_{.35}$ - den Verlauf von $\varrho(T)$ von T_c bis 273 K beschreiben.

- Die Kurvenform bleibt bis zu hohen Defektkonzentrationen erhalten. Solange keine negativen Temperaturkoeffizienten auftreten, ist (32) eine gute Beschreibung für $\varrho(T)$.
- Die charakteristische Temperatur T_0 zeigt für Nb_3Al , Nb_3Sn und $Mo_{.65}Re_{.35}$ einen leichten Anstieg mit der Defektkonzentration und ist unabhängig von ϱ in Mo_3Ge und Mo_3Si (Fig. 43).
- Mit steigender Defektkonzentration nimmt der Koeffizient des Exponentialterms d_{exp} von Nb_3Al und Nb_3Sn stark ab. Aus Figur 44 ist ersichtlich, daß die Abnahme mit wachsendem ϱ in beiden Materialien vergleichbar ist (durchgezogene Linien). In Mo_3Ge und Mo_3Si ist d_{exp} bis zu hohen Widerstandswerten konstant, um danach steil abzunehmen, in $Mo_{.65}Re_{.35}$ kann keine signifikante Änderung festgestellt werden.



Figur 43: Typische Temperatur T_0 im Exponentialterm der Woodard-Cody-Formel als Funktion des Tieftemperatur-Probenwiderstands. Die eingezeichneten Linien sind Sichthilfen.



Figur 44: Abhängigkeit des Koeffizienten d_{exp} des Exponentialterms der Woodard-Cody-Formel als Funktion des Probenwiderstands bei tiefer Temperatur.

Das Auftreten eines Exponentialterms in $\mathcal{G}(T)$ wurde mit der Existenz eines thermisch aktivierten Prozesses in Verbindung gebracht, der eine, die Beweglichkeit der Leitungselektronen herabsetzende Energielücke $k_{\text{B}}T_0$ einschließt (Williamson, Milewits, 1976). Zur Deutung werden zwei Mechanismen diskutiert (Milewits et al., 1976), zum einen phonon-assisted sd-Interbandstreuung, zum anderen Intraband-Umklappstreuung. Eine Theorie der Interbandstreuung, die insbesondere $\mathcal{G}(T)$ in Übergangsmetallen beschreibt ($\mathcal{G}(T) \propto T^3$ für kleine T , $\mathcal{G}(T) \propto T$ für große T), wurde von Wilson (1938) formuliert. Sie beschreibt die Streuung eines Leitungselektrons aus einem Band leichter effektiver Masse (s-Band) in einen Zustand höherer effektiver Masse, hoher Zustandsdichte an der

Fermikante und kleinerem Fermiimpuls (d -Zustand). Für die Streuung existiert ein minimaler Phononenwellenvektor, der s -ähnliche Teile der Fermifläche mit d -ähnlichen verbindet und $k_B T_0$ ist dann die Energie dieses Phonons. Tatsächlich wurde von Milewits et al. (1976) und Golovashkin (1978) gezeigt, daß $k_B T_0$ mit dem $[100]$ -TA-Phononenpeak der realen Phononenzustandsdichte zusammenfällt, für alle Materialien, für die Phononenspektren verfügbar sind (V_3Si , V_3Ge , V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Ge). Ein Ansteigen von T_0 als Folge der Bestrahlung oder Wasserstoffbeladung (Nölscher et al., 1981) kann somit als eine Versteifung des Phononenspektrums aufgrund von Gitterdefekten gedeutet werden, auf die man experimentelle Hinweise aus dem Abnehmen der Anomalien in den Schallgeschwindigkeiten nach Neutronenbestrahlung erhält (Guha et al., 1978). Für konstante Zustandsdichte an der Fermikante liefert ein s - d -Interbandstreuomodell keine Sättigung von ρ bei hohen Temperaturen, wohl aber wenn bei E_F scharfe Strukturen in $N(E)$ auftreten (Bader, Fradin, 1976). Ting et al. (1979) zeigten, daß bei Existenz eines Maximums im Phononenspektrum bei der Energie des minimalen Wellenvektors q_0 der im reziproken Gitter die s - und d -Teile der Fermifläche verbindet, $d\nu$ und Sättigung in $\rho(T)$ bei hohen Temperaturen auftritt, wenn die Fermienergie im Bereich eines d -Bandes liegt. Dieses Modell benötigt aber keine ungewöhnlichen Strukturen bei $N(E_F)$, wie es z.B. die Forderung einer stufenförmigen Singularität im RCA-Modell (Cohen, Cody, Halloran, 1967) ist, in dem T_0 ein Maß für den Abstand der Zustandsdichtesingularität zu E_F darstellt. Ähnliche Ergebnisse wie die Formel von Woodard und Cody liefert ein Modell von Nakayama und Tsuneto (1978), in dem die Leitfähigkeit hauptsächlich durch s - d -Interbandstreuung und Defektstreuung beschrieben wird, wenn die d -Zustandsdichte an der Fermikante stark energieabhängig ist (Müller, 1980). Hier wird der Einfluß der Gitterdefekte durch eine Lebensdauerverbreiterung des d -Zustandsdichtepeaks beschrieben und die Abnahme des thermischen Anteils von ρ kann auf die Verbreiterung der Modellzustandsdichte, d.h. die Abnahme deren Höhe, zurückgeführt werden.

Die zweite von Milewits et al. (1976) vorgeschlagene Deutungsmöglichkeit des Exponentialfaktors als Intraband-Umklappstreuung verknüpft T_0 mit der Energie eines Phonons mit Wellenvektor $q \approx \pi/a$, das aufgrund der speziellen Topologie der Fermifläche Elektronen besonders effektiv zwischen gegenüberliegenden Leitfähigkeitstaschen mit $2 k_F = \pi/a$ streuen kann. Der Exponentialfaktor ist dann der Boltzmannfaktor für die Anzahl der Elektronen mit $k_B T_0$, die diese Bedingung erfüllen.

Obwohl die empirische Formel von Woodard und Cody bei allen bisher untersuchten A15-Verbindungen den Verlauf von $\varrho(T)$ über einen weiten Temperaturbereich gut wiedergibt, zeigt eine genauere Analyse der Daten, daß bei tiefen Temperaturen $\varrho(T)$ keinen exponentiellen Anstieg aufweist, sondern proportional zu T^n ist, mit $2 \leq n \leq 5$, wie im nächsten Teil gezeigt wird.

3. Das Verhalten bei tiefen Temperaturen

Von Webb et al. (1977a) wurde in den A15-Verbindungen Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ge bei Temperaturen < 50 K ein Verhalten festgestellt, gemäß

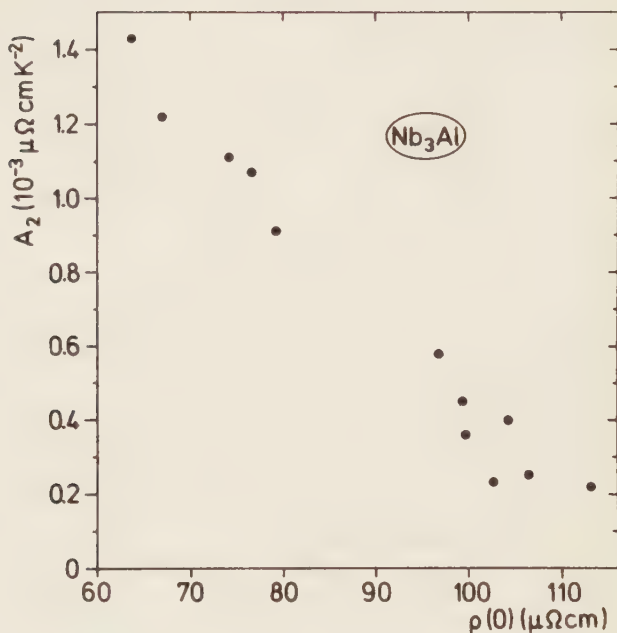
$$\varrho(T) = \varrho(0) + AT^2 \quad (33)$$

In Nb_3Sb mit der niedrigen Übergangstemperatur $T_C = 0.2$ K war $\varrho \propto T^{3.6}$ und in Mo_3Ge -Filmen mit A15-Struktur fanden Gurvitch et al. (1978) ein "ideales" Bloch-Grüneisen-Verhalten proportional T^5 .

Für die in dieser Arbeit untersuchten A15-Verbindungen wurde im Bereich von T_C bis ≤ 64.5 K $\varrho(T)$ gemäß

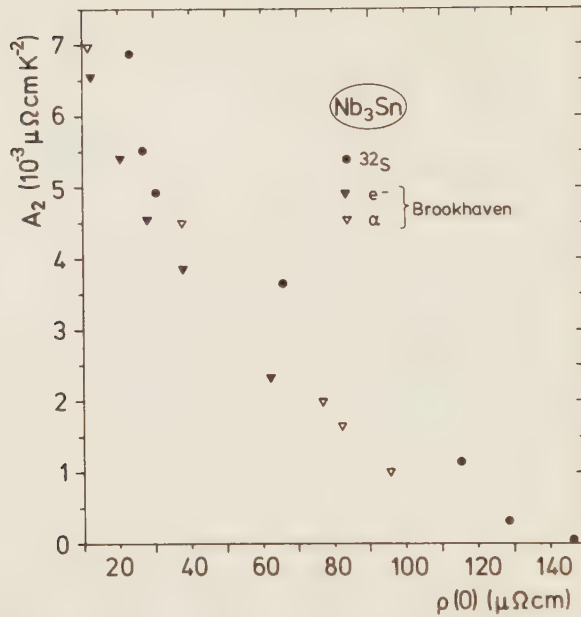
$$\varrho(T) = \varrho(0) + A_n T^n \quad (34)$$

gefittet, unter Verwendung der 'Deviation Plot'-Methode, die bei Gurvitch (1980) und Gurvitch et al. (1980) ausführlich beschrieben ist.



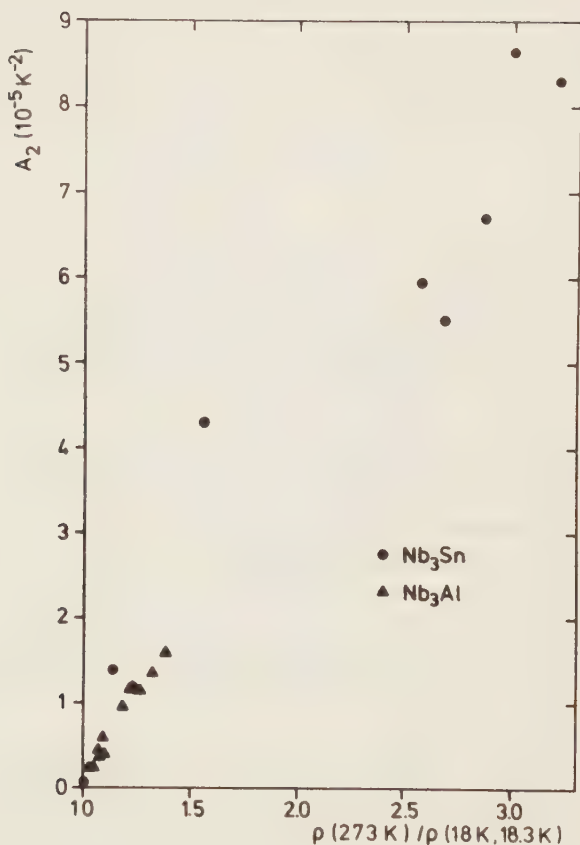
Figur 45: "Stärke" des bei tiefen Temperaturen zu T^2 proportionalen Anstiegs von ϱ in Nb_3Al als Funktion des temperaturunabhängigen Widerstandsanteils $\varrho(0)$ extrapoliert auf $T = 0 \text{ K}$.

Für die Hoch- T_c -A15-Verbindungen Nb_3Al und Nb_3Sn wurde, wie erwartet, ein Verhalten proportional T^2 festgestellt. Figur 45 zeigt den Koeffizienten A_2 als Funktion von $\varrho(0)$ aus (34), d.h. die "Stärke" des bei tiefen Temperaturen zu T^2 proportionalen Anteils des spezifischen Widerstands als Funktion des temperaturunabhängigen Anteils $\varrho(0)$ extrapoliert auf $T = 0 \text{ K}$. A_2 zeigt mit wachsender Bestrahlungsdosis eine lineare Abnahme und spiegelt somit im Bereich $\lesssim 50 \text{ K}$ das allmähliche Verschwinden von $\varrho_{\text{th}} = \varrho(273 \text{ K}) - \varrho(18 \text{ K})$ wider. Die Korrelation bleibt bis zum Erreichen der T_c - bzw. ϱ -Sättigung erhalten (vgl. Fig. 22). Figur 46 zeigt die Darstellung $A_2 = f(\varrho(0))$ für Nb_3Sn im Vergleich mit Ergebnissen der



Figur 46: A_2 als Funktion von $\rho(0)$ für Nb_3Sn bei Bestrahlung mit verschiedenen Projektilen. Die Daten der e^- - und α -Bestrahlung aus Gurvitch et al. (1980).

Bestrahlung mit Elektronen und α -Teilchen (Gurvitch et al., 1980). Die Abnahme von A_2 ist unabhängig vom Projektil und A_2 ist eine Funktion von $\rho(0)$. Eine Abweichung von der etwa linearen Korrelation tritt auch hier erst bei den höchsten Bestrahlungsdosen auf, wenn die Sättigung in T_c erreicht wird. Die einheitliche Korrelation $A_2 - \rho(0)$ besteht nicht nur in Nb_3Sn bei Bestrahlung mit verschiedenen Projektilen, sondern sogar in verschiedenen Materialien, Nb_3Sn und Nb_3Al . Zum Vergleich wurde in Figur 47 die Analyse von $\rho(T)$ normiert auf $\rho(273 K, \phi t = 0)$ durchgeführt und A_2 über dem Restwiderstandsverhältnis aufgetragen. Hier wird deutlich, daß das $\rho(T)$ -Verhalten in beiden A15-Verbindungen den gleichen funktionalen Verlauf aufweist, da es eine einheitliche



Figur 47: A_2 von Nb_3Al und Nb_3Sn als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses. A_2 ist normiert auf den Widerstandswert bei 273 K vor Bestrahlung.

Korrelation gibt zwischen Restwiderstandsverhältnis, d.h. dem gesamten thermischen Anteil von ϱ zwischen T_C und 273 K, und dem temperaturabhängigen Anteil von ϱ proportional zu T^2 bei tiefen Temperaturen. Die Figuren 45 - 47 verdeutlichen nochmals, daß in den Hoch- T_C -A15-Verbindungen keine Matthiessen-Regel gilt, vielmehr wird mit wachsender Defektkonzentration die $\varrho(T)$ -Kurve zwischen $\varrho(0)$ und $\varrho(273\text{ K})$ mehr und mehr

"zusammengequetscht". Wie von Gurvitch (1980) und Gurvitch et al. (1980) berichtet, wurde auch in dieser Analyse beobachtet, daß der Gültigkeitsbereich der T^2 -Abhängigkeit mit steigender Probenschädigung zunimmt. Während die obere Grenze T_2 der T^2 -Abhängigkeit in Nb_3Sn mit $\rho(0) \lesssim 30 \mu\Omega cm$ $T_2 = 45$ K ist, erhöht sich diese für $\rho(0) \approx 140 \mu\Omega cm$ auf 88 K und in Nb_3Al von 35 - 45 K auf 76.5 K für $\rho(0) \gtrsim 104 \mu\Omega cm$.

Zur Erklärung des T^2 -Verhaltens werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Webb et al. (1977a) führten die T^2 -Abhängigkeit auf Nicht-Debyeartige Strukturen in der Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ zurück. Diese Strukturen, die nicht proportional ω^2 sind, sollten den Exponenten von $n = 3$ einer Wilson Interbandstreutheorie nach $n = 2$ ändern. Aus den oben erhaltenen experimentellen Ergebnissen erscheint diese Deutung unwahrscheinlich. Wenn nämlich n von den charakteristischen Besonderheiten eines realen Phononenspektrums abhinge, wäre es schwer zu verstehen, warum n eine ganze Zahl ist, die zudem auch noch einheitlich in allen Hoch- T_C -A15-Verbindungen auftritt. Zum andern sollte sich, bei einer Änderung des Phononenspektrums n ändern. Die Figuren 45 - 47 zeigen, daß auch in stark fehlgeordneten A15-Verbindungen $n = 2$ erhalten bleibt.

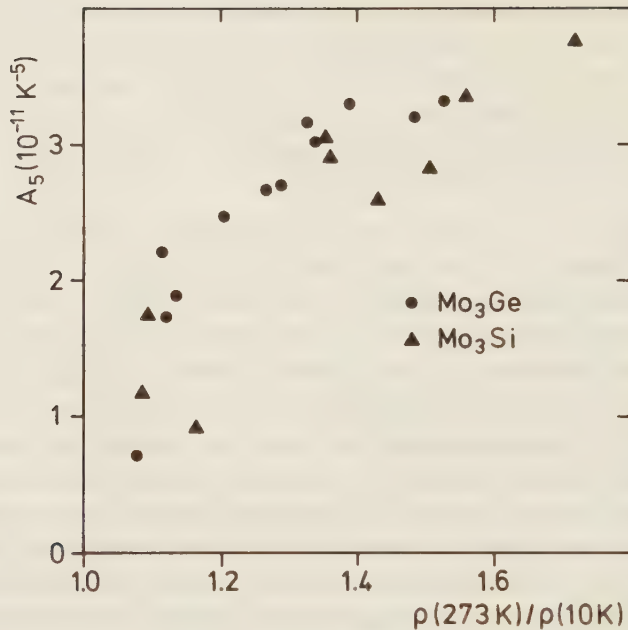
Da nicht nur in den Hoch- T_C -A15-Verbindungen, sondern auch in anderen amorphen und fehlgeordneten Verbindungen und Legierungen T^2 -Verhalten auftritt (Hasegawa, 1971), wurden verschiedene Theorien aufgestellt (Gubanov, 1957; Cote und Meisel, 1977; Ohkawa, 1978), die ein solches Verhalten erklären. Insbesondere zeigte Gubanov (1957), daß in einem Gitter ohne langreichweitige Ordnung Elektronen von Phononen gestreut werden können, ohne die Erfüllung der Forderung nach Impulserhaltung im Elektron-Phonon-System. Dieser Mechanismus kann zwar asymptotisches T^2 -Verhalten verursachen, läßt sich aber nicht in A15-Verbindungen anwenden, in denen langreichweitige Ordnung eine große Bedeutung hat.

Marchenko (1973) führte die T^2 -Abhängigkeit auf Elektron-Elektron-Streuung zurück, wo A proportional zur Bandstruk-

turzustandsdichte an der Fermikante $N_{bs}(E_F)$ ist. Bereits Webb et al. (1977) zeigten, daß in reinen A15-Verbindungen A zwei Größenordnungen größer ist als in Übergangsmetallen, was nicht durch die bekannten Koeffizienten der spezifischen Wärme γ erklärt werden kann. Bei Bestrahlung von A15-Verbindungen nimmt $N(E_F)$ ab, in stark fehlgeordnetem Nb_3Sn wird $N(E_F)$ kleiner als in Nb und trotzdem ändert sich $n = 2$ nicht, obwohl Nb ein T^3 -Verhalten zeigt.

Gurvitch et al. (1980) weisen auf neuere unveröffentlichte Rechnungen hin, die das T^2 -Verhalten auf die Existenz schmaler d-Bänder in der Nähe von E_F zurückführen, jedoch bleibt festzustellen, daß das Tieftemperaturverhalten der Hoch- T_C -A15-Verbindungen zur Zeit noch unverstanden ist.

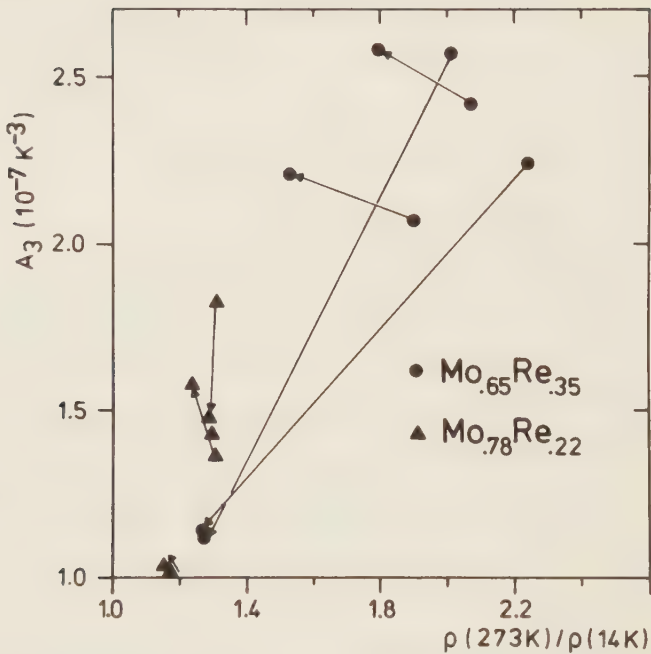
In den beiden Niedrig- T_C -A15-Verbindungen Mo_3Ge und Mo_3Si wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gurvitch et al. (1978, 1980) $n = 5$ gefunden. Dieses "ideale" Bloch-Grüneisen-Verhalten bei tiefen Temperaturen ist unverändert bei Bestrahlung, solange in Mo_3Si keine negativen Temperaturkoeffizienten auftreten. Figur 48 zeigt die Koeffizienten A_5 von Mo_3Ge und Mo_3Si normiert auf $\rho(273\text{ K}, \phi_t = 0)$ als Funktion des Widerstandsverhältnisses. Für beide A15-Verbindungen mit $e/a = 5.50$ existiert eine einheitliche Korrelation zwischen A_5 im Bereich $\leq 64.5\text{ K}$ und dem gesamten temperaturabhängigen Widerstandsanteil, repräsentiert durch das Widerstandsverhältnis $\rho(273\text{ K}) / \rho(10\text{ K})$. Anders als in den Hoch- T_C -A15-Verbindungen wird keine lineare Abnahme von A_5 mit $\rho(273\text{ K}) / \rho(10\text{ K})$ beobachtet. Vielmehr bleibt bei geringer Schädigung der zu T^5 proportionale Anteil von ρ in etwa erhalten, d.h., daß die Abnahme des Widerstandsverhältnisses hauptsächlich von einer Verflachung des $\rho(T)$ -Verlaufs bei hohen Temperaturen verursacht wird. Bei $\rho(273\text{ K}) / \rho(10\text{ K}) = 1$, d.h. dem völligen Verschwinden des temperaturabhängigen Anteils von ρ , muß $A_5 = 0$ sein. Dies ist bei Extrapolation der Korrelation in Fig. 48 erfüllt. Gurvitch et al. (1978) berichten von der Gültigkeit der Matthiessen'schen Regel bei kleinen Bestrahlungsdosen. Dies stimmt qualitativ mit dem Trend in Figur 48 überein, daß A_5 zunächst nur leichte Ände-



Figur 48: Koeffizient A_5 in Mo_3Ge und Mo_3Si , des bei tiefen Temperaturen zu T^5 proportionalen temperaturabhängigen Widerstandsanteils normiert auf den Widerstand bei 273 K vor Bestrahlung als Funktion des Widerstandsverhältnisses.

ungen zeigt und bei kleinen Widerstandsverhältnissen stärker abnimmt. Andererseits nimmt A_5 bereits bei den kleinsten Dosen ab, nach denen eine $\rho(T)$ -Messung durchgeführt wurde. Die Frage nach der Gültigkeit der Matthiessen'schen Regel kann aufgrund der Streuung in den A_5 -Daten nicht zuverlässig beantwortet werden.

In Mo-Re wurde eine Temperaturabhängigkeit proportional T^3 festgestellt. Da in A15 Mo-Re sowohl auf A- als auch auf B-Plätzen des Gitters Übergangsmetallatome sitzen, überrascht dieses Ergebnis nicht. Eine T^3 -Abhängigkeit folgt nach dem Wilson (1938) s-d-Interbandstreuomodell und wird allgemein in Übergangsmetallen beobachtet. Im Mo-Re-System wurde auch



Figur 49: A_3 von Mo-Re-Proben als Funktion des Widerstandsverhältnisses. Die Pfeile verbinden die A_3 -Werte vor und nach Bestrahlung.

in $\mathcal{G}$ -Phasen eine T-Abhängigkeit proportional T^3 bis 50 K gefunden (Khan et al., 1980) und kürzlich sogar in der A15-Verbindung V_3Sn mit $e/a = 4.75$ (Oota et al., 1980).

Figur 49 zeigt die Koeffizienten A_3 normiert auf $\mathcal{G}(273 \text{ K})$ vor Bestrahlung als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses. Der Wert vor Bestrahlung ist mit dem Wert nach Bestrahlung durch einen Pfeil verbunden. Bei Proben der Zusammensetzung $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ steigt A_3 bei kleinen Dosen an und fällt bei höheren Dosen stark ab, d.h. bei kleinen Bestrahlungsdosen ändert sich die $\mathcal{G}(T)$ -Kurvenform in der Weise, daß die Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen steigt und

bei hohen Temperaturen abflacht (fallendes Widerstandsverhältnis bzw. Abnehmen des gesamten temperaturabhängigen Anteils). Bei Proben der Zusammensetzung $\text{Mo}_{.78}\text{Re}_{.22}$ werden starke Effekte in A_3 bei kleinen Änderungen des Widerstandsverhältnisses beobachtet. Hier ist der Einfluß von Fremdphasen wahrscheinlich sehr stark.

Das Tieftemperaturverhalten des Widerstands von A15-Verbindungen kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- In den Hoch- T_c -A15-Verbindungen

Nb_3Al und Nb_3Sn ist $\rho(T)$ proportional T^2 .

Die "Stärke" des Anteils proportional T^2 repräsentiert durch A_2 nimmt bei Bestrahlung ab und es existiert für Nb_3Al und Nb_3Sn eine einheitliche Korrelation mit $\rho(0)$ bzw. dem Widerstandsverhältnis.

Die Kurvenform der $\rho(T)$ -Abhängigkeit ändert sich dabei nicht ($A_2/\rho R$ ist linear).

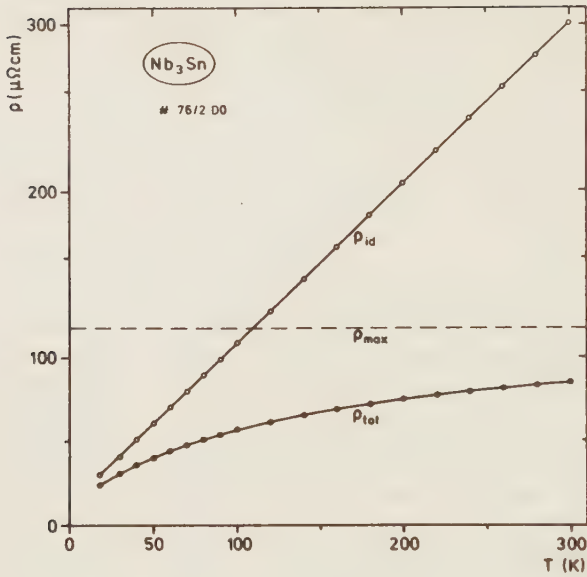
- Die Niedrig- T_c -A15-Verbindungen Mo_3Ge und Mo_3Si weisen bei Temperaturen $\lesssim 64.5$ K eine "ideale" T^5 -Abhängigkeit auf. Bei Bestrahlung ändert sich die Form der $\rho(T)$ -Kurve, die T^5 -Abhängigkeit bleibt jedoch bestehen.

- Atypische A15-Verbindungen aus dem Mo-Re-System besitzen eine T^3 -Abhängigkeit, wie sie in Übergangsmetallen gefunden wurde, die bei Bestrahlung erhalten bleibt. Die Form der $\rho(T)$ -Kurve ändert sich jedoch auch hier.

4. Das Verhalten bei hohen Temperaturen - "Shunting-Formel"

Die Abweichung von der Linearität im Verhalten von $\rho(T)$ bei hohen Temperaturen ($T \gtrsim 100$ K), kann in der Bloch-Boltzmann-Grüneisen-Theorie nicht erklärt werden. Die Diskussion ist kontrovers. Als physikalische Gründe für das Sättigungsphänomen wurden Phononenanharmonizität (Allen et al., 1976) und Mott-Fermi-Smearing (Mott, 1936; Bader, Fradin, 1976) angegeben, die zumindest zum Teil die dvl erklären können. Im wesentlichen verhält sich bei Mott-Fermi-Smearing $\frac{1}{\tau}$ (E) wie $N(E)$ mit zusätzlichen Faktoren (Allen, 1980). Ein An-

stieg von $N(E_F)$ als Folge von Fehlordnung oder thermischer Verbreiterung würde in einer positiven Abweichung von $\rho(T)$ von der Linearität resultieren und umgekehrt. Unsere Ergebnisse an Mo_3Ge und Mo_3Si zeigen nun aber, daß $N(E_F)$ als Funktion der Fehlordnung zunimmt (Lehmann et al., 1981, 1981a; Lehmann und Saemann-Ischenko, 1981) und $\rho(T)$ trotzdem, wie die Hoch- T_C -A15-Verbindungen eine negative dvl aufweist. Dies ist im direkten Widerspruch zu den Vorhersagen des Mott-Fermi-Smearing. Da die dvl nicht nur in A15-Verbindungen auftritt, sondern in nahezu allen Metallen, in denen ρ etwa $70 \mu\Omega\text{cm}$ oder größer ist, ist eine plausible Erklärung, daß die mittlere freie Weglänge auf die Größenordnung des interatomaren Abstands verkürzt ist und die halbklassische Boltzmann-Theorie bricht zusammen (Allen et al., 1978), da die Annahme unabhängiger Streuung im Boltzmann-Stoßintegral nicht mehr gegeben ist. Der Parameter k_{Fl} ist dann klein und die Störungsrechnung in Potenzen von $(k_{Fl})^{-1}$ divergiert in höherer Ordnung (Chakraborty und Allen, 1979). Es gibt keine klaren theoretischen Hinweise, wie sich ρ bei Annäherung an diese Grenze verhalten sollte, doch postulierten Fisk und Webb (1976) eine Sättigung mit Sättigungswiderstand $\rho_{\max}$ von etwa $150 \mu\Omega\text{cm}$ für A15-Materialien. Die Bezeichnung Sättigung führt unmittelbar dazu, die negative dvl von $\rho(T)$ mit dem Mott'schen Limit eines maximalen elektrischen Widerstands (oder minimaler elektrischer Leitfähigkeit) zu identifizieren, das mit sehr kleinen mittleren freien Weglängen verknüpft ist (Mott, Davis, 1971). Die Daten von Mooij (1973) weisen darauf hin, daß in allen d-Band-Legierungen eine ρ -Sättigung bei $\rho_{\max} \approx 150 \mu\Omega\text{cm}$ auftritt. Die mittlere freie Weglänge kann durch Streuung nicht weiter verkürzt werden als auf den Abstand zweier Atome im Festkörper, deshalb wird $\rho_{\max}$ identifiziert mit $l \approx a_0$ (Wiesmann et al., 1978a). Um diesen Effekt zu beschreiben, wurde von Wiesmann et al. (1977) das sog. "Parallel Resistor"-Modell oder "Shunting-Resistor"-Modell eingeführt.



Figur 50: Fit von $\varrho(T)$ einer unbestrahlten Nb_3Sn -Probe nach der Shunting-Formel.

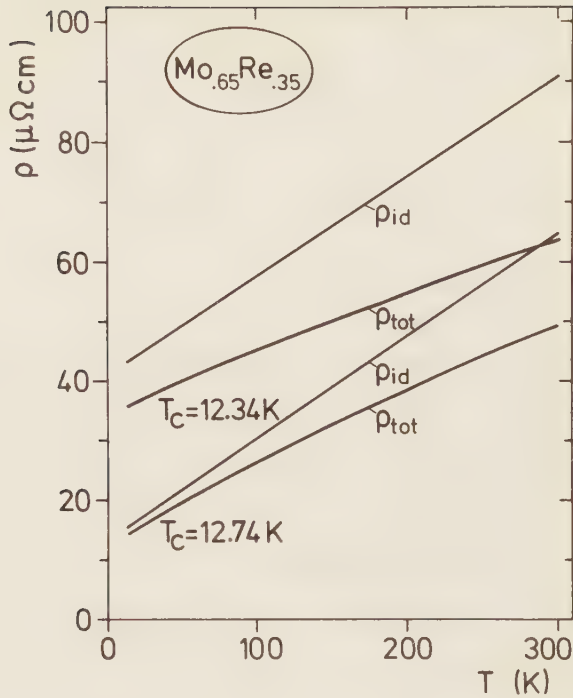
Die Shunting-Formel

$$1 / \varrho(T) = 1 / \varrho_{ideal} + 1 / \varrho_{max} \quad (35)$$

beschreibt den Hochtemperaturwiderstand als Parallelschaltung eines idealen Boltzmannwiderstands

$$\varrho_{ideal} = \varrho_0 + \varrho_1 T \quad (36)$$

mit einem Maximalwiderstand ϱ_{max} , der unabhängig von Temperatur und Defektkonzentration ist. Figur 50 zeigt für eine unbestrahlte Nb_3Sn -Probe den Fit gemäß (35) und (36). Die Form der realen $\varrho(T)$ Kurven kommt durch eine Stauchung der ϱ_{id} -Kurve zustande, die mit zunehmendem ϱ_{id} immer stärker wird. Für ϱ_{id} sollte die Matthiessen'sche Regel gelten. Dies



Figur 51: Die Zerlegung von $\rho(T)$ einer $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ Probe vor und nach Bestrahlung gemäß der Shunting-Formel demonstriert die Gültigkeit der Matthiessen'schen Regel für ρ_{ideal} .

wird in Figur 51 dargestellt für eine $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ Probe vor und nach Bestrahlung; die ρ_{id} -Kurven sind parallel. Gurvitch et al. (1980) zeigten, daß durch Fits von $\rho(T)$ -Kurven bei tiefer Temperatur mit ρ_{id} nach (34) die gleichen Sättigungswerte ρ_{max} gewonnen werden, wie bei Fits für $T > 100 \text{ K}$ mit (36).

Den Zusammenhang zwischen Shunting-Formel und Bandstruktureigenschaften erhält man mit (vgl. (27))

$$\rho_1 T = \frac{4\pi\hbar^2}{\Omega_p^2 \tau_{\text{ep}}} \quad (37)$$

und den Definitionen von Ω_p^2 und τ_{ep} wie in (28) und (29). $\hbar\Omega_p$ in eV und $\langle v_F^2 \rangle$ in m^2/s^2 erhält man aus

$$\hbar\Omega_p = \sqrt{\frac{\lambda_{tr}}{g_1}} \cdot 4.025 \quad (38)$$

$$\langle v_F^2 \rangle = 2.5834 \cdot 10^{16} \cdot \frac{\Omega_p^2 a_o^3}{N(E_F)} \quad (39)$$

wenn g_1 in $\mu\Omega\text{cm K}^{-1}$, Ω_p in eV, a_o in Å und $N(E_F)$ in Zustände / (ev · Spin · Einheitszelle) eingesetzt werden.

Die Ergebnisse der hier durchgeführten Fits und die daraus berechneten Bandstruktureigenschaften im Vergleich mit Literaturwerten sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Zur Berechnung von $\hbar\Omega_p$ und $\langle v_F^2 \rangle^{1/2}$ wurde für λ_{tr} der Wert von λ_{s1} verwendet, der auch zur Berechnung von γ aus H_{c2}' und g benutzt wurde. Die angegebenen $g_{\max}$ -Werte sind jeweils die Mittelwerte der Hochtemperaturfits nach (35) und (36), $N_{bs}(E_F)$ wurde über die abgeleiteten γ -Werte aus den Meßwerten berechnet (vgl. E.II.1.). Die Übereinstimmung der aus den $g(T)$ -Fits gewonnenen Werte mit den Literaturdaten ist als sehr gut zu bezeichnen, da auch große Unterschiede zwischen Bandstrukturrechnungen verschiedener Autoren auftreten. Erwähnenswert ist der hohe Wert $g_{\max} = 204 \mu\Omega\text{cm}$ bei $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$, der weit über den $g_{\max}$ -Werten der anderen A15-Verbindungen liegt und ein neuer Hinweis darauf ist, daß Mo-Re ein atypisches A15-Verhalten zeigt und sich wie eine "normale" Übergangsmetallegierung verhält. Ein ebenso hoher Wert $g_{\max} = 210 \mu\Omega\text{cm}$ wurde von Oota et al. (1980) in V_3Sn gefunden, das ebenfalls eine T^3 -Abhängigkeit von $g(T)$ bei tiefen Temperaturen aufwies. Obwohl der physikalisch wirksame Mechanismus der dvl zur Zeit noch nicht eindeutig geklärt ist, läßt sich von allen hier diskutierten Widerstandsformeln die Shunting-Formel am besten mit mikroskopischen theoretischen Vorhersagen begründen. Chakraborty und Allen (1979) erhalten bei Erweiterung der halbklassischen Bloch-Boltzmann-Theorie einen neuen nichtklassischen Stromkanal, der von $g_{\max}$ repräsentiert wird. Dieser Kanal entsteht bei Berücksichtigung des Band-

Tabelle 9: Ergebnisse der Fits nach der Shunting-Formel und daraus berechnete Bandstrukturereigenschaften im Vergleich mit Literaturwerten

	T_c (K)	λ_{sl}	$\rho_1 (\frac{\mu\Omega cm}{K})$	$\rho_{max} (\mu\Omega cm)$	$\hbar\phi_p$ (eV)	$N_{bs}(E_F)$	$\langle v_F^2 \rangle^{1/2}$	
Nb ₃ Al	16.21	1.05	0.538	134 $\pm$ 15	2.80	2.32	3.51	BS1 E1 BS2
	18.4	1.4-1.6	0.45		3.7	3.25	2.2	
	18.4	1.4-1.6	0.433 $\pm$ 0.1	150 $\pm$ 30	3.1	3.25	2.4	
Nb ₃ Sn	17.39	1.72	0.792	130 $\pm$ 15	2.96	5.08	2.57	E1 BS3
	17.9	1.78	0.572	133	3.0	3.8	3.0	
	18.0				3.42	4.8	3.05	
Mo ₃ Ge	1.61	0.46	0.134	148 $\pm$ 16	3.69	1.08	6.26	E2
	3.31	0.53	0.100	148 $\pm$ 16	4.60	2.17	5.61	
	1.45/1.76			120 $\pm$ 10		1.32		
Mo ₃ Si	1.48	0.46	0.132	133 $\pm$ 21	3.75	1.51	5.30	
	1.93	0.49	0.101	133 $\pm$ 21	4.41	1.31	6.80	
	6.56	0.65	0.088	133 $\pm$ 21	5.44	2.10	6.71	
Mo ₆₅ Re ₃₅	12.74	0.84	0.171	204 $\pm$ 10	4.44	1.92	5.58	E3 E3
	12.33	0.82	0.165	204 $\pm$ 10	4.46	1.57	6.29	
	12.6	0.86				2.02		
Mo ₆₀ Re ₄₀								
Mo ₇₀ Re ₃₀	10.8	0.76				1.98		

Die Einheit von $N_{bs}(E_F)$ ist Zustände/(eV·Spin·Einheitszelle), $\langle v_F^2 \rangle^{1/2}$ ist in 10^9 m/s angegeben. Die Literaturwerte stammen von: Experiment: E1: Webb et al. (1977a), Wiesmann et al. (1977); E2: Gurvitch et al. (1978, 1980); E3: Morin & Maita (1963); Bandstrukturdaten: BS1: Allen et al. (1978); BS2: Pickett et al. (1979); BS3: Mattheiss et al. (1978), Mattheiss & Testardi (1979).

charakters der Elektronen, der virtuelle Intrabandübergänge, angeregt durch das E-Feld, zuläßt, die sich mit den Interbandstreuprozessen der halbklassischen Theorie vermischen. Nach Diskussion anderer Ursachen, die dvl bewirken könnten, wie temperaturabhängige Bandstrukturen, Anderson-Lokalisierung, Debye-Waller-Faktoren, Phonon-Drag-Effekte, Phononenineffektivitäten und die oben bereits erwähnten Effekte der Anharmonizität und des Mott-Fermi-Smearing, kommt Allen (1980, 1980a) zu dem Schluß, daß nur die genannten nicht-klassischen Erweiterungen der Bloch-Boltzmann-Theorie die geforderte Universalität und mikroskopische Gültigkeit besitzen. Ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel für das Studium von Sättigungsphänomenen stellen Bestrahlungsexperimente dar, da hier ein und die selbe Probe bei sukzessiver Bestrahlung von dem am besten zu präparierenden ungestörten Zustand in einen "maximal" fehlgeordneten Zustand übergeführt werden kann, ohne daß die Probenzusammensetzung geändert wird, wie es bei Legierungsexperimenten der Fall ist.

5. Der Bereich hoher Schädigung - Negative Temperaturkoeffizienten

In Nb_3Sn - und Mo_3Si -Proben, die bis in den Bereich der T_c -Sättigung bestrahlt wurden, weist $\rho(T)$ negative Temperaturkoeffizienten auf (vgl. Figuren 25 und 35), wie es auch in hochgeschädigten Nb_3Ge -Proben (Müller et al., 1980) und in den amorphen Gegenstücken der A15-Verbindungen $\text{Nb}_{.75}\text{Ge}_{.25}$ und $\text{Nb}_{.80}\text{Si}_{.20}$ (Bieger et al., 1980, 1980a) beobachtet wurde. Die Röntgenanalyse der Proben mit negativem Temperaturkoeffizient von Nb_3Ge (Müller, 1980) und Mo_3Si (Lehmann et al., 1981a; Lehmann und Saemann-Ischenko, 1981) ergab, daß diese amorph waren.

Mooij (1973) zeigte für eine große Zahl fehlgeordneter Legierungen mit Übergangsmetallen, daß unterhalb von $100 \mu\Omega\text{cm}$ Probenwiderstand keine negativen Temperaturkoeffizienten auftreten, oberhalb $150 \mu\Omega\text{cm}$ jedoch kaum positive. Die Ergebnisse dieser Arbeit und Müller (1980) bestätigen dies. A15-

Proben mit hohem Widerstand und Widerstandsverhältnissen $RR \approx 1$ weisen oft, wenn auch nur schwach ausgeprägt, Widerstandsminima im Bereich zwischen 4 K und 100 K auf (Testardi et al., 1977). Man findet dies auch in hochbestrahlten V_3Si -Proben (Adrian et al., 1978) und sehr schwach zu erkennen in $Mo_{.65}Re_{.35}$ mit $RR = 1.27$ und Mo_3Ge mit $RR \leq 1.20$, jeweils im Temperaturbereich < 40 K. Bezogen auf den Widerstandswert vor Bestrahlung bei 273 K beträgt die Absenkung zwischen $T \approx T_C$ und dem ρ -Minimum weniger als $6.9 \cdot 10^{-3}$ in $Mo_{.65}Re_{.35}$ und weniger als $1.6 \cdot 10^{-3}$ in Mo_3Ge .

Zur Erklärung von negativen Temperaturkoeffizienten in amorphen oder stark fehlgeordneten metallischen Schichten werden in der Literatur zwei Modelle herangezogen. Das für flüssige Metalle entwickelte Ziman-Modell (Ziman, 1961) verknüpft ρ mit dem Strukturfaktor $S(k)$, wobei der Hauptbeitrag zu ρ von $S(2 k_F)$ kommt. Da $S(k)$ mit steigender Temperatur verschmiert wird, erhält man für Wellenvektoren $q \approx 2 k_F$ negative Temperaturabhängigkeit. Für amorphes $Nb_{.75}Ge_{.25}$ erklärte Tsuei (1978) das $\rho(T)$ -Verhalten, das, wie Müller (1980) zeigte, dem hochbestrahlter $A15-Nb_3Ge$ -Proben entspricht, durch Kondoartige Austauschwechselwirkung zwischen Leitungselektronen und lokalisierten Anregungen in einem Zwei-Niveau-System, wobei der Widerstand bei hohen Temperaturen ($\geq \theta_D$) proportional zu $\ln T$ abnehmen sollte. Eine genaue Analyse der negativen $\rho(T)$ -Charakteristik von Nb_3Sn und Mo_3Si ist nicht möglich, da keine Daten für $T > 273$ K vorliegen, jedoch ist für $T \gg (150 \text{ K} - 222.5 \text{ K})$ eine Abhängigkeit $\rho(T) \propto -\ln T$ gegeben. Die schwachen Widerstandsminima in Mo_3Ge und $Mo_{.65}Re_{.35}$ könnten erklärt werden, wenn man annimmt, daß ein kleiner Volumenanteil amorpher Bereiche in den Proben vorliegt, dessen negatives $\rho(T)$ -Verhalten durch den positiven Temperaturkoeffizient der stark gestörten, noch kristallinen Bereiche überdeckt wird und erklärt auch das Fehlen dieser Minima in Nb_3Al , wo keine amorphe Phase auftritt.

II. Kritische Temperatur und Zustandsdichte an der Fermikante - Modell der Lebensdauerverbreiterung elektronischer Zustände

1. Berechnung von γ bzw. $N(E_F)$ für Nb_3Sn

Der lineare Koeffizient γ der elektronischen spezifischen Wärme hängt direkt zusammen mit der renormierten elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N^*(E_F)$:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N^*(E_F) \quad (40)$$

Die Bandstrukturzustandsdichte $N_{bs}(E_F)$ ist über den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ mit $N^*(E_F)$ verknüpft:

$$N_{bs}(E_F) = \frac{N^*(E_F)}{1 + \lambda} \quad (41)$$

Messungen der spezifischen Wärme erlauben daher eine mikroskopische Betrachtung der supraleitenden Eigenschaften, sind aber leider in Dünnschichten sehr schwierig, wenn nicht unmöglich. Wie im folgenden gezeigt wird, können aus den gemessenen Größen spezifischer Restwiderstand ρ , $\rho(T)$, T_C und der Steigung des oberen kritischen Feldes $H_{c2}' := \left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_C}$ in der Nähe von T_C die Koeffizienten γ , bzw.

$N(E_F)$ berechnet werden, die, soweit Vergleichsmöglichkeiten vorhanden sind, mit Messungen der spezifischen Wärme übereinstimmen (Orlando et al., 1979; Müller, 1980).

Die Abschätzungen beruhen auf der Berechnung der Ginzburg-Landau-Parameter aus den BCS-Gorkov-Gleichungen in der Nähe von T_C (Werthamer, 1969). Es ist zu beachten, daß die Supraleitungstheorien renormiert sind, d.h. wie die "nackte" Bandstrukturzustandsdichte $N_{bs}(E_F)$ mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung "angezogen" wird (41), werden auch die normalleitende Fermigeschwindigkeit v_F und die Kohärenzlänge ξ_0 in folgender Weise renormiert:

$$\left. \begin{aligned} v_F \rightarrow v_F^* &= v_F / (1 + \lambda) \\ \mathfrak{f}_0 \rightarrow \mathfrak{f}_0^* &= \mathfrak{f}_0 / (1 + \lambda) \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

H'_{c2} ist das verbindende Glied zwischen normalleitenden und supraleitenden Parametern:

$$-\frac{d H_{c2}}{dT} \Big|_{BCS} = \frac{24 \pi^2}{7 \zeta(3)} \frac{k_B^2 c}{\hbar e} \frac{T_c}{v_F^2} \chi^{-1} (\lambda_{tr}) \quad (42)$$

$$= \frac{\hbar c}{2e} \frac{1}{\mathfrak{f}_{GL}^{*2}(0)} \frac{1}{T_c} \quad (43)$$

In dieser Gleichung ist $\mathfrak{f}_{GL}^*(0)$ die renormierte Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge bei $T = 0$, ζ ist die Riemann-Zeta-Funktion. Die von Gorkov eingeführte Funktion χ ist definiert als (Eilenberger und Ambegaokar, 1967):

$$\chi(x) = \frac{8}{7 \zeta(3)} \sum_{l=0}^{\infty} [(2l+1)(2l+1+x)]^{-1} \quad (44)$$

oder (Werthamer, 1969):

$$\chi(x) = \frac{R(x)}{1+x}, \text{ wobei } R(0) = 1 \quad \text{und}$$

$$R(0) \ll R(x) \ll R(x \rightarrow \infty) = 1.17.$$

Der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter für Transportvorgänge λ_{tr} ist definiert als

$$\lambda_{tr} = \hbar / 2 \pi k_B T_c \tau_{tr} = \hbar v_F^* / 2 \pi k_B T_c l_{tr} = 0.9 \mathfrak{f}_0^* / l_{tr}$$

Dabei ist l_{tr} die mittlere freie Weglänge für Transportvorgänge. Verschiedene Autoren diskutierten eingehend die Korrekturen der starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung an Ginz-

burg-Landau-Parametern (z.B. Allen und Dynes, 1975; Rainer und Bergmann, 1974; Rainer et al., 1973; Eilenberger und Ambegaokar, 1967). Als für die Diskussion hier wichtigstes Resultat sei genannt, daß aufgrund der fehlenden Temperatur- und Energieabhängigkeit der Quasiteilcheneigenschaften in den Renormierungen (41) und (42) Korrekturfaktoren an die BCS-Größen angebracht werden:

$$\left. \frac{d H_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} = \gamma_{Hc2}(T_c) \left. \frac{d H_{c2}}{dT} \right|_{T_c}^{BCS} \quad (45)$$

Der Korrekturfaktor $\gamma_{Hc2}(T_c)$ für H_{c2} , im folgenden nur als γ bezeichnet, hängt von $T_c / \langle \omega \rangle$ ab und wurde von Rainer und Bergmann (1974) berechnet. Gleichung (42) kann dann geschrieben werden (Allen und Dynes, 1975):

$$-\left. \frac{H_{c2}}{dT} \right|_{T_c} = \frac{\gamma}{R(\lambda_{tr})} \left[\left(\frac{24\pi^2}{7\gamma(3)} \frac{k_B^2 T_c}{\pi e} \right) \frac{T_c}{v_F^* 2} + \left(\frac{12\gamma}{7\gamma(3)} \frac{k_B^2}{1} \right) \frac{1}{v_F^* \cdot 1} \right] \quad (46)$$

Diese Formel vereinfacht sich bei Annahme einer sphärischen Fermifläche, wobei S der Betrag der Fermifläche ist und die Formel für l_{tr} für kubische oder isotrope Systeme gilt:

$$\langle v_F^* \rangle = k_B^2 S (6\pi\gamma)^{-1} \quad (47)$$

$$l_{tr} = 6\pi^2 \pi (e^2 S \mathcal{G})^{-1} (9 \cdot 10^{-11}) \quad (48)$$

Wenn H_{c2}' in Oe/K, $\mathcal{G}$ in Ωcm und γ in $\text{erg}/(\text{cm}^3 \text{K}^2)$ eingesetzt wird, erhält man (Orlando et al., 1979)

$$-\left. \frac{d H_{c2}}{dT} \right|_{T_c} = \gamma \frac{R(\infty)}{R(\lambda_{tr})} (1.18 \cdot 10^{29} \frac{T_c^2 \gamma}{S^2} + 4.40 \cdot 10^4 \mathcal{G} \gamma) \quad (49)$$

Aus den Meßwerten von T_c , H_{c2}' und $\mathcal{G}$ kann mit (49) γ berechnet

werden. Im schmutzigen Grenzfall ($\lambda_{tr} \approx 0.9 \lambda_o^* / l_{tr} \gg 1$) überwiegt der zweite Term in (49) und γ ergibt sich aus

$$\gamma \gamma_{(\text{dirty limit})} = 2.23 \cdot 10^{-5} \frac{H_{c2}'}{g} \quad (50)$$

In "clean limit" hingegen ist zur Bestimmung von γ die Kenntnis der Fermi-Oberfläche notwendig. Ghosh et al. (1978) ersetzen den Term (44), der in der Arbeit von Eilenberger und Ambeagokar (1967) die "clean limit"-Korrekturen enthält, durch $(1 + 1.36 \cdot 1/\lambda_o^*)$ und erhielten mit H_{c2}' in kOe/K und g in $\mu\Omega_{cm}$

$$\gamma = 2.2 \cdot 10^4 \frac{H_{c2}'}{g} \left(1 + \frac{1.36}{\lambda_o^*}\right)^{-1} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{K}^2} \quad (51)$$

Durch diese Ersetzung wird ein Fehler $< 0.5\%$ verursacht für $g > 8 \mu\Omega_{cm}$; kleinere Widerstandswerte treten in A15-Verbindungen i.a. ohnehin nicht auf.

Unter Verwendung von (40) erhält man für die renormierte Zustandsdichte an der Fermikante $N^*(E_F)$, wenn a_o in Å eingesetzt wird:

$$\gamma N^*(E_F) = 0.1405 a_o^3 \frac{H_{c2}'}{g} \left(1 + \frac{1.36}{\lambda_o^*}\right)^{-1} \quad (52)$$

Eine Schwierigkeit, die bei Verwendung der Formeln (51) und (52) auftritt, ist das Erscheinen der mittleren freien Weglänge im Faktor der "clean-limit"-Korrektur, die für $l \gtrsim \lambda_o^*$ wirksam ist. Diese kann in A15-Materialien aus dem gemessenen $\rho(T)$ -Verlauf abgeschätzt werden, wenn man die sogenannte "Sättigungsannahme" macht, d.h. man nimmt an, der Widerstand erreicht seinen Maximalwert $\rho_{\max}$, wenn die mittlere freie Weglänge mit der Gitterkonstanten vergleichbar wird (vgl. E.I.4.). l in Abhängigkeit von g erhält man dann aus

$$g \cdot l = \text{const} = g_{\max} \cdot a_o \quad (53)$$

unter Verwendung von $g_{\max}$ aus den Fits nach (35) und (36) (Tabelle 9).

Die übliche Annahme $g \cdot l = \text{const}$ ist gleichbedeutend mit $N(E_F) \cdot v_F = \text{const}$. Im allgemeinen kompensieren sich $N(E_F)$ und v_F gegenseitig und das Produkt $N(E_F) v_F$ verhält sich im freien Elektronengas wie die Fermifläche S_F . $g \cdot l = \text{const}$ heißt dann, daß sich die Fermifläche S_F nur schwach ändert. Ghosh et al. (1978) zeigten, daß für Nb_3Sn etwa gleiche Resultate für $N(E_F)$ und g gewonnen werden, wenn im einen Fall $N(E_F) \cdot v_F = \text{const}$, im anderen Fall $N(E_F) \cdot v_F^2 = \text{const}$, gleichbedeutend mit $\Omega_p = \text{const}$, angenommen wird.

Die Kohärenzlänge ξ_0^* beträgt in ungeschädigten A15-Verbindungen $\approx 60 \text{ \AA}$. Bei der Rechnung nach (51) und (52) wurde die Änderung von ξ_0^* aufgrund der Änderung von λ bei Bestrahlung mit berücksichtigt. Unter Verwendung von Literaturwerten für λ , bzw. $\langle \omega \rangle$ wurde aus der McMillan-Gleichung (1) $\lambda = \lambda(T_C)$ bestimmt und $\xi_0^* = \xi_0^*(\lambda(T_C))$ berechnet. In Tabelle 10 sind die Meßwerte für T_C , g und H_{C2}' und die daraus berechneten Werte für g und $N^*(E_F)$, sowie $N_{bs}(E_F)$ und $\lambda/N_{bs}(E_F)$ für Nb_3Sn angegeben.

Aus g in $\text{erg}/(\text{cm}^3 \text{ K}^2)$ erhält man mit dem Umrechnungsfaktor $2.95 \cdot 10^{-5} a_0^3$ und a_0 in $\text{\AA}$ den Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme g in $\text{mJ}/(\text{K}^2 \text{ Mol})$.

Das Verhältnis $\lambda/N_{bs} = \langle I^2 \rangle / (M \langle \omega^2 \rangle)$ sollte bei Fehlordnung durch Bestrahlung und bei kleinen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung konstant bleiben (Varma und Dynes, 1976), da es sehr unwahrscheinlich erscheint, daß Defekte Bänder relativ zu einander verschieben können. Also ist $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ und die Änderungen der Zustandsdichte sollten die Hauptursache der T_C -Änderung bei Bestrahlung sein (vgl. Abschätzung in F.II.). Für ungeschädigtes Material kann die Proportionalitätskonstante c in

$$\lambda = c \cdot N_{bs}(E_F) \quad (54)$$

über die McMillan Gleichung aus den g -Werten berechnet werden. Es gilt:

T_c (K)	g ($\mu\Omega\text{cm}$)	H'_{C2} ($\frac{\text{kOe}}{\text{K}}$)	γ ($\frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$)	$N^*(E_F)$	$N_{bs}(E_F)$	λ/N_{bs}
17.03	28.79	28.9	53.11	13.65	5.08	0.33
15.51	43.68	37.2	51.78	13.29	4.99	0.33
12.42	71.24	47.0	45.22	11.61	4.59	0.33
8.97	97.96	41.8	31.03	7.97	3.62	0.33
8.02	104.60	41.7	29.32	7.53	3.49	0.33
7.01	109.90	30.9	26.34	6.77	3.25	0.33
5.52	119.70	37.1	23.33	5.99	3.00	0.33
3.25	137.61	20.6	11.44	2.94	1.83	0.33
16.53	30.62	31.1	55.18	14.20	5.20	0.33
4.90	144.39	30.1	16.42	4.06	2.23	0.37

Tabelle 10: Meßwerte und daraus berechnete Zustandsdichte (Einheit: Zustände pro Einheitszelle, Spinrichtung und eV) für Nb_3Sn

$$\lambda = c \cdot N_{bs}(E_F) = c \frac{N^*(E_F)}{1 + \lambda}$$

$$= c \cdot \frac{\gamma}{\frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 (1 + \lambda)} = c' \frac{\gamma}{1 + \lambda} \quad (55)$$

Auflösen von (55) ergibt

$$\lambda = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4c'\gamma}}{2} \quad (56)$$

Mit bekannten Startwerten λ_0 und γ_0 kann c' berechnet werden:

$$c' = \frac{(2\lambda + 1)^2 - 1}{4\gamma} \quad (57)$$

Setzt man $\lambda = \lambda(\gamma)$ in die McMillan-Gleichung ein, so kann die T_c -Variation aufgrund der Zustandsdichteänderung bei unverändertem Phononenspektrum berechnet werden.

Figur 52 zeigt die Auftragung der für Nb_3Sn berechneten Werte in der Form γ/γ_0 gegen T_c im Vergleich mit Literaturwerten. Sowohl mit Bestrahlungsdaten von Ghosh et al. (1978) nach Elektronen- bzw. α -Teilchen-Bestrahlung, als auch mit Messungen der spezifischen Wärme von Junod et al. (1980) und Vieland und Wicklund (1968) an stöchiometrischen ($T_c = 18.0$ K, $\gamma = 54$ mJ/K² Mol) und nichtstöchiometrischen Proben sind die Daten aus Tabelle 10 in ausgezeichneter Übereinstimmung. Die durchgezogene Linie ist die gemäß (54) - (57) über die McMillan-Gleichung (1) aus den γ -Werten berechnete T_c -Änderung. Die Startwerte waren $\lambda_0 = 1.8$, $\mu^* = 0.16$, $\langle \omega \rangle = 13.1$ meV (Tunneldaten von Wolf et al., 1980), zur Berechnung der Werte in Tabelle 10 weiterhin $\eta = 1.21$ (Rainer und Bergmann, 1974), $a_0 = 5.289$ Å (Tarutani und Kudo, 1977) und $\varrho_{max} = 130$ $\mu\Omega$ cm aus der Shunting-Formel. Die Änderung von T_c bei Bestrahlung läßt sich in Nb_3Sn auf die Änderung der Zustandsdichte an der Fermikante zurückführen, λ/N_{bs} ist konstant (Tabelle 10). Die Deutung dieses Verhaltens erfolgt im Modell der Lebensdauer verbreiterung elektronischer Zustände.

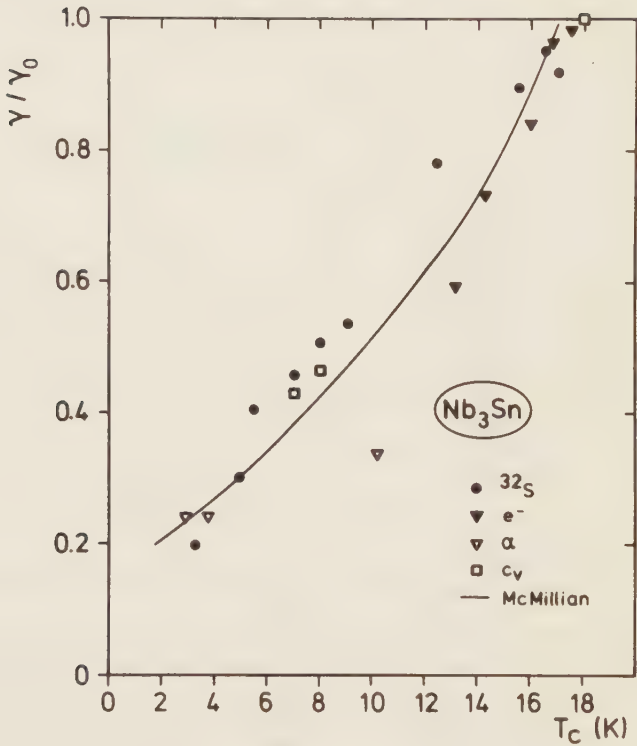
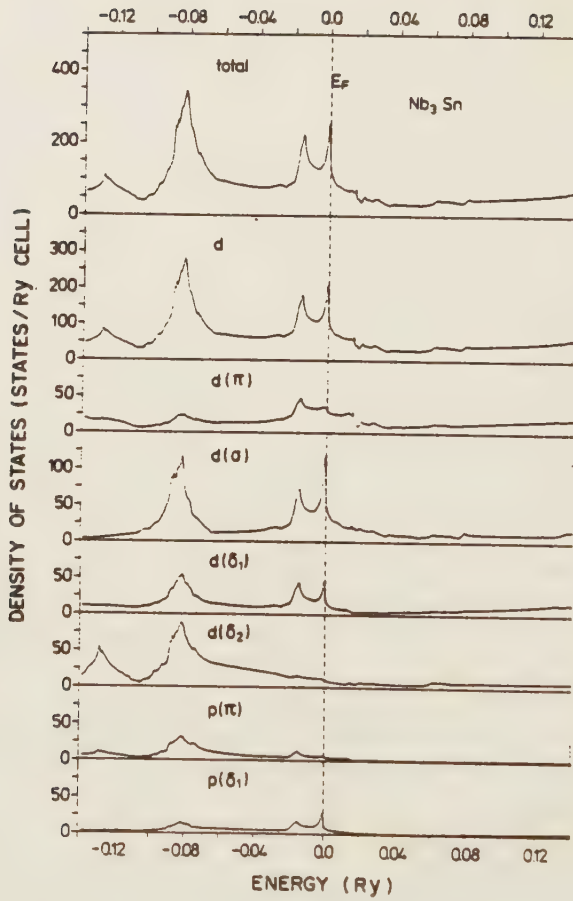


Tabelle 52: Aus den Meßwerten von T_C , H_{C2} , ρ und $\rho(T)$ berechnete Änderung γ/γ_0 von Nb_3Sn in Abhängigkeit von T_C im Vergleich mit Ergebnissen nach Elektronen- und α -Teilchen-Bestrahlung (Ghosh et al., 1978) und Messungen der spezifischen Wärme (Junod et al., 1978; Vieland und Wicklund, 1968). Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe der McMillan-Gleichung und (54) - (57) berechnet (siehe Text).



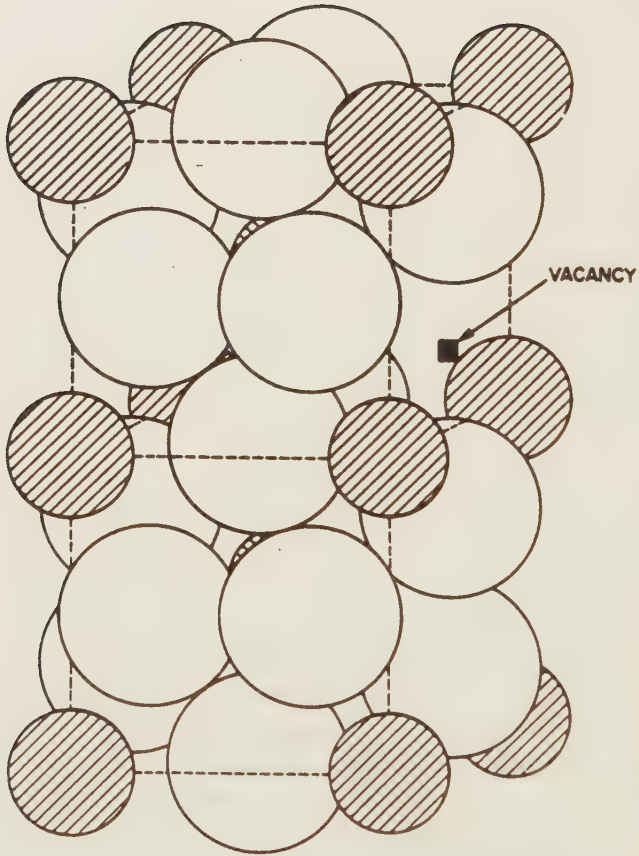
Figur 53: Zustandsdichte von Nb₃Sn in der Nähe der Fermi-kante (Mattheiss, Weber, 1981).

2. Das Modell der Lebensdauerverbreiterung elektronischer Zustände

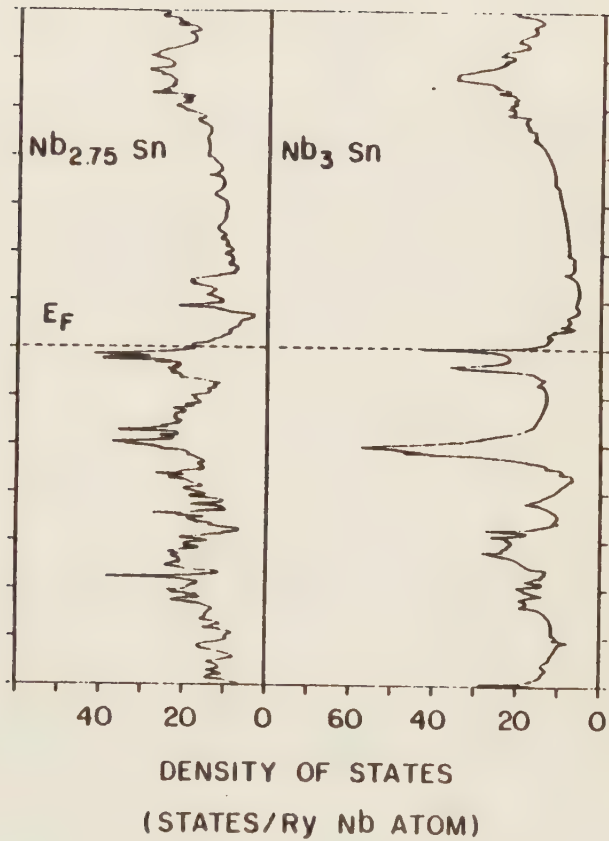
Wie bereits in B.IV. dargestellt, besitzt die Zustandsdichte von Nb_3Sn in der Nähe der Fermikante scharfe Strukturen. Der Bereich unmittelbar um E_F ist in Figur 53 vergrößert aufgetragen (Mattheiss, Weber, 1981). Streuprozesse zwischen Elektronen und Phononen, Defekten oder Fremdatomen ändern die Elektronenstruktur, die Elektronenzustände sind bei kleinen mittleren freien Weglängen keine ungestörten Blochzustände mehr (Allen, 1978a). Der Effekt der Streuung, der zu einem Übergang von δ -Funktionen in der Spektralverteilung von Blochzuständen zu einer quasikontinuierlichen Verteilung führt, kann formal mit dem Übergang von scharfen Braggreflexen zur verbreiterten Strukturfunktion $S(\mathbf{k})$ in Röntgenspektren verglichen werden, wenn man von kristallinen zu amorphen Proben übergeht. Feinstruktur in der elektronischen Zustandsdichte wird bei endlicher Lebensdauer aufgrund von hohen Streuraten verschmiert und die Peaks verbreitern sich.

Mattheiss und Weber (1981) haben den Einfluß von Leerstellen auf die Bandstruktur von Nb_3Sn berechnet. Sie benutzten für die Modellrechnung eine "Superzelle", bestehend aus zwei A15- Nb_3Sn -Einheitszellen, in der ein Nb-Atom fehlt (Figur 54). Die Zusammensetzung der Superzelle ändert sich dadurch von $\text{Nb}_{12}\text{Sn}_4$ auf $\text{Nb}_{11}\text{Sn}_4$ (von Nb_3Sn auf $\text{Nb}_{2.75}\text{Sn}$).

Figur 55 zeigt den Effekt der Leerstellenkonzentration von 8.3 % auf die Zustandsdichte eines perfekten A15- Nb_3Sn -Kristalls. Die Leerstellen erzeugen in Nb_3Sn besonders in der Nähe von E_F und im Bereich niedriger Zustandsdichte oberhalb E_F eine Vielzahl neuer Bänder. Die aus den Γ_{12} Subbändern (vgl. B.IV.) entstandenen Bänder spalten sich auf, verschieben sich nach unterhalb von E_F und verlieren ihre extreme Flachheit. Die Zustandsdichte an der Fermikante (pro Nb-Atom) nimmt um etwa 30 % ab, der Γ_{12} -Peak wird verbreitert und ist nicht länger bei E_F , auch in anderen Bereichen erkennt man einen Trend, die Peaks und Täler zu verschmieren.



Figur 54: "Superzelle" zur Modellrechnung des Einflusses von Leerstellen auf die Bandstruktur von A15- Nb_3Sn (Mattheiss, Weber, 1981). Die Zelle hat die Zusammensetzung $\text{Nb}_{11}\text{Sn}_4$, anstatt $\text{Nb}_{12}\text{Sn}_4$.



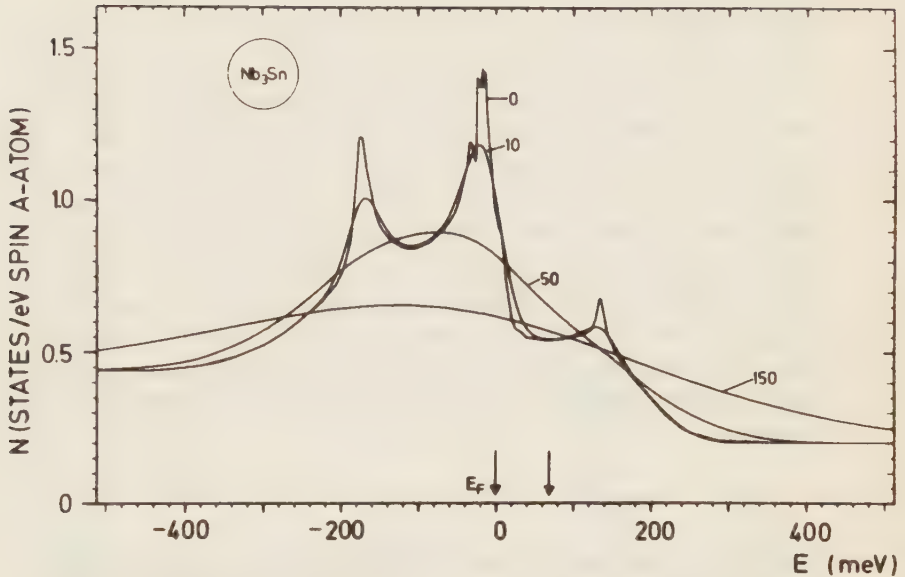
Figur 55: Einfluß von Leerstellen auf die Zustandsdichte von $\text{A15-Nb}_3\text{Sn}$. Die Energieachse ist unterteilt in Einheiten von 0.04 Ry (Mattheiss und Weber, 1981).

Testardi und Mattheiss (1978) beschreiben den Einfluß von Lebensdauereffekten auf eine Größe $X(E)$, deren Energieabhängigkeit in der Nähe der Fermikante im perfekten Kristall bekannt ist durch

$$\langle X \rangle = \int X(E) S(E_B) dE \quad (58)$$

wobei $S(E_B)$ eine Verbreiterungsfunktion ist, die von $E_B = \hbar/\tau$ abhängt. Die mittlere elektronische Lebensdauer τ kann aus dem elektrischen Widerstand unter Verwendung von Formel (37) abgeschätzt werden, wenn die Drude Plasmaenergie Ω_p bekannt ist. Die exakte Form der Verbreiterungsfunktion ist keine kritische Größe, solange die Verbreiterung groß gegenüber der Feinstruktur in $X(E)$ ist. Nach Dingle (1952) sollte eine Lorentzkurve mit Halbwertsbreite $\hbar/\tau$ verwendet werden, Testardi und Mattheiss (1978) verwendeten $S = -\frac{\partial f}{\partial E}$ mit der Fermifunktion für f , in der T ersetzt wurde durch $T_B = \hbar/k\tau$, und konnten zeigen, daß die Ergebnisse innerhalb der Unsicherheit des Verfahrens die gleichen sind, wie die mit einer Lorentzfunktion erzielten. Die mit diesen Annahmen berechnete Änderung von $\langle v_F \rangle$, $\langle N(E_F) \rangle$ und Ω_p als Funktion von T_B und g kann, wenn zusätzlich $\lambda \propto N(E_F)$ gilt (was in Nb_3Sn , wie Tabelle 10 zeigt, sehr gut erfüllt ist), das beobachtete Verhalten von T_c in Abhängigkeit von g in V_3Si erklären. Wiesmann et al. (1978) nehmen eine scharfe Struktur in $N(E)$ in der Nähe von E_F an, mit einer Breite $\Delta E = 100$ K. Bei Annahme einer Fermigeschwindigkeit von $v_F = 10^9 \frac{m}{s}$ (Größenordnung von v_F in A15-Verbindungen), kann mit Hilfe von $\Delta E \cdot l / v_F = \hbar$ eine mittlere freie Weglänge $l \approx 100$ Å abgeleitet werden, für die eine Verschmierung von $N(E)$ erwartet werden kann. Wegen $\Delta E \propto 1/l$ sollte dann als grobe (qualitative) Näherung $N \propto 1/g$ sein (Lutz et al., 1976).

Mukherjee (1979) erhält bei einer Abschätzung der Verbreiterung für Nb_3Ge mit Defekten und Fremdatomen für $T \gtrsim \theta_D$ Verbreiterungsenergien $E_B \approx 0.42$ eV und für $T \approx T_c$ ist $E_B \approx 0.16$ eV. Selbst bei tiefen Temperaturen in der Nähe von T_c wird die Verbreiterungsenergie so groß wie der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Peaks in der Zustandsdichte.



Figur 56: Einfluß verschiedener Verbreiterungsenergien E_B auf die Zustandsdichtefunktion von Nb_3Sn (Müller, 1980). Die Lage der Fermienergieverschiebung ist durch Pfeile gekennzeichnet.

Für Nb_3Sn wurde mit Hilfe eines Eliashberg-Formalismus, der die Energieabhängigkeit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt (Horsch, Rietschel, 1977), der Einfluß verschiedener Verbreiterungsenergien auf Ergebnisse von APW-Bandstrukturrechnungen (Klein et al., 1978) untersucht (Müller et al., 1980). Das Verfahren benutzt die $\alpha^2F(\omega)$ -Daten von Shen (1972) bzw. Wolf et al. (1980) und ist eingehend in Müller (1980) beschrieben. Figur 56 zeigt das Ergebnis der Rechnung für verschiedene Verbreiterungsenergien $E_B = 0; 10; 50; 150$ meV, die nach (37) und Ω_p aus Tabelle 9 $\rho = 0; 8.3; 41.2; 123.8 \mu\Omega cm$ entsprechen. Mit wachsender Verbreiterung nimmt die Zustandsdichte $N(E_F)$ ab, gleichzeitig wird E_F leicht zu höheren Energien hin ver-

schoben, da die Zahl der Zustände erhalten bleiben muß, unabhängig davon, wie stark der Peak verbreitet wird.

Der T_C -bestimmende Effekt ist allerdings die Abnahme von $N(E_F)$ aufgrund der Peakverbreiterung und die Verschiebung der Fermienergie ist von untergeordneter Bedeutung. Müller (1980) zeigte, daß im Rahmen der Rechnung nach dem Modell von Horsch und Rietschel in Nb_3Sn die Änderung von $N(E_F)$ die T_C -Änderung erklären kann, in V_3Si und Nb_3Ge neben der $N(E_F)$ -Änderung andere Effekte, wie z.B. Spinfluktuationen (Rietschel und Winter, 1980, 1980a) in V_3Si , zusätzlich in Betracht gezogen werden müssen, da die T_C -Änderung von der abgeleiteten $N(E_F)$ -Änderung über- oder unterbestimmt wird. Die Konstanz von λ/N_{bs} während der Bestrahlung und die Auftragung der Daten in Fig. 52 bestätigen, daß in Nb_3Sn die Zustandsdichteänderung allein ausreicht, die T_C -Änderung zu erklären.

3. Einfluß der Bestrahlung auf $N(E_F)$ in den anderen untersuchten A15-Materialien

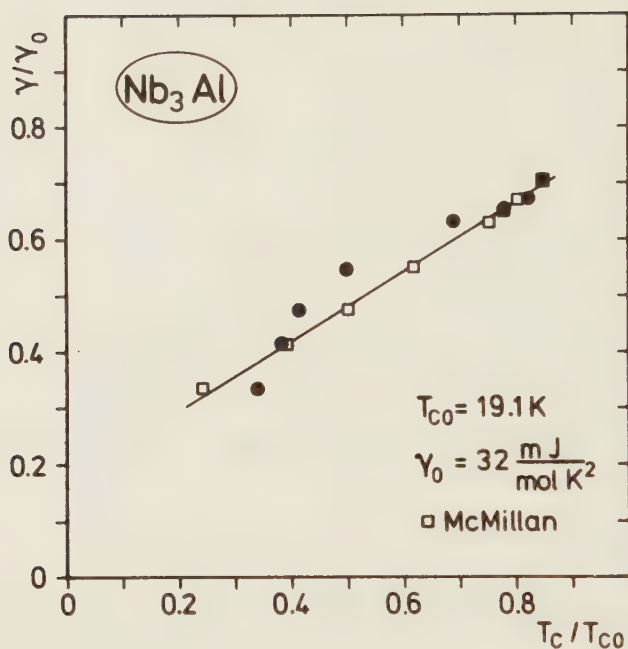
a) Nb_3Al

Mit dem oben für Nb_3Sn beschriebenen Verfahren wurden die Meßwerte der anderen untersuchten A15-Verbindungen analysiert. Die für Nb_3Al berechneten γ bzw. $N(E_F)$ -Werte sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Die Startwerte für die Rechnung sind: $\lambda_o = 1.18$, $T_{CO} = 19.1$ K (Flükiger et al., 1981), $\langle \omega \rangle = 21.5$ meV, $\mu^* = 0.13$, $a_o = 5.188 \text{ \AA}$ (Testardi und Kudo, 1977), $\eta = 1.19$ (Rainer und Bergmann, 1974) und $\rho_{max} = 134 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$. Figur 57 zeigt die bestrahlungsinduzierte Korrelation zwischen γ und T_C , jeweils normiert auf den Literaturwert. Bei Messungen der spezifischen Wärme an Proben mit $17.6 \text{ K} \leq T_{C_{onset}} \leq 18.7 \text{ K}$ fanden Viswanathan (1974) und Viswanathan et al. (1974) $\gamma = 30 \text{ mJ/K}^2\text{Mol}$, Knapp et al. (1976) $\gamma = 30.5 \text{ mJ/K}^2\text{Mol}$ ($T_C = 18.5 \text{ K}$),

T_C (K)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	H_{C2} ($\frac{\text{kOe}}{\text{K}}$)	γ ($\frac{\text{mJ}}{\text{Mol}\cdot\text{K}^2}$)	$N^*(E_F)$	$N_{bs}(E_F)$	λ/N_{bs}
16.205	67.34	24.1	22.55	4.78	2.32	0.46
14.868	74.46	24.2	20.91	4.44	2.22	0.45
13.134	81.92	25.3	20.31	4.31	2.22	0.42
9.553	94.00	24.3	17.45	3.71	2.05	0.40
7.232	99.63	19.3	13.28	2.82	1.64	0.44
6.492	108.42	16.7	10.65	2.26	1.33	0.53
6.703	114.27	15.4	9.35	1.99	1.17	0.60
6.353	113.31	14.6	8.95	1.89	1.12	0.62
15.720	79.56	26.4	21.50	4.57	2.24	0.46
7.886	102.90	22.8	15.22	3.24	1.85	0.41

Tabelle 11: Meßwerte und daraus berechnete Zustandsdichte für Nb_3Al (in Zustände pro eV, Spinrichtung und Einheitszelle).



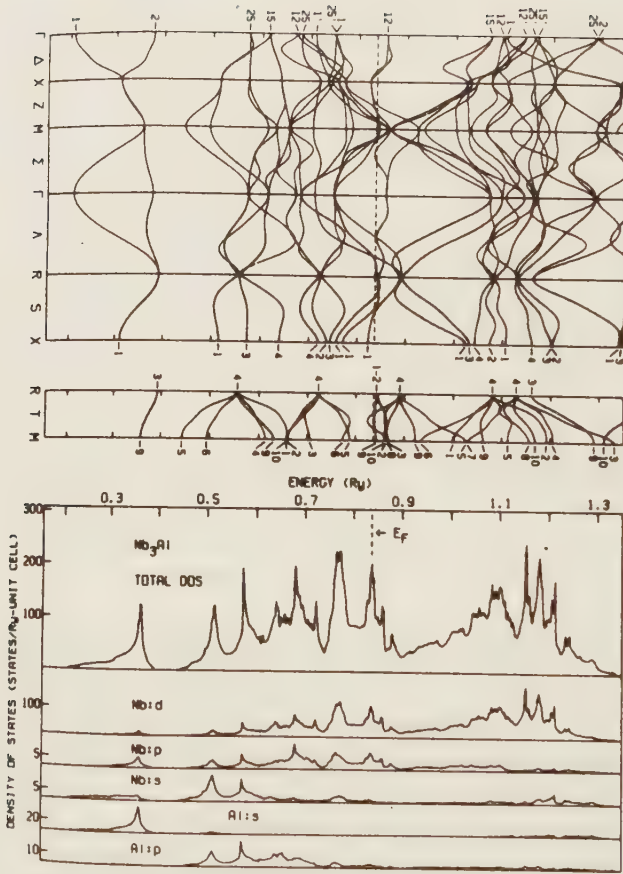
Figur 57: Änderung von γ und T_c von Nb₃Al, jeweils normiert auf den Literaturwert, bei Bestrahlung.

Junod et al. (1971) $\gamma = 32.6 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{Mol}$ für Proben mit $T_c = 18.7 \text{ K}$ und Willens et al. (1969) $\gamma = (36 \pm 1) \text{ mJ/K}^2 \text{ Mol}$ ($T_c = 18.8 \text{ K}$). Für die Auftragung in Fig. 57 wurde $\gamma_0 = 32 \text{ mJ/K}^2 \text{ Mol}$ verwendet. Die durchgezogene Linie ist ein Least-squares-Fit, der mit der McMillan-Formel (1) aus den γ -Werten mit (56) und (57) berechneten $T_c(\lambda)$ -Werte. Die Annahme $\lambda \propto N(E_F)$ ist, wie die letzte Spalte in Tabelle 11 zeigt, gut erfüllt; im Bereich 16.205 K bis 7.232 K ist λ/N_{bs} konstant.

Die gemessene $T_c - \gamma$ -Korrelation kann allein mit einer Dominanz der elektronischen Zustandsdichte erklärt werden, die Extrapolation auf $T_c = 19.1 \text{ K}$ liefert jedoch nur $\gamma_{\text{ext.}} = 25.26 \text{ mJ/K}^2 \text{ Mol}$. Dies kann damit erklärt werden, daß die

Proben vor der Bestrahlung bereits fehlgeordnet waren, bzw., daß aufgrund von Fremdphasenanteilen der gemessene Koeffizient γ eine Mittelung über das gesamte Probenvolumen darstellt und kleiner ist als γ der A15-Phase mit dem gemessenen T_C (bei resistiver Messung von T_C erhält man den T_C -Wert der Phase mit der höchsten Sprungtemperatur). Verwendet man die Tunneldaten von Kwo und Geballe (1981) ($\lambda = 1.7$, $\mu^* = 0.15$, $\langle\omega\rangle = 11.4$ meV für $T_C = 16.4$ K), so liefert die McMillan-Theorie keine Beschreibung unserer Meßdaten γ - T_C . Im Vergleich zu Literaturdaten erscheinen die in der Rechnung verwendeten Parameter $\lambda = 1.18$, $\langle\omega\rangle = 21.5$ meV und $\mu^* = 0.13$ "vernünftiger" als die Daten aus den Tunnelmessungen. $\langle\omega\rangle = 11.4$ meV würde einer Debyetemperatur $\Theta_D \approx 160$ K entsprechen, das zum Fit verwendete $\langle\omega\rangle = 21.5$ meV entspricht $\Theta_D \approx 300$ K, in der Literatur findet man $\Theta_D = 225$ K - 235 K (Viswanathan et al., 1974), $\Theta_D = 280$ K (Willens et al., 1969), $\Theta_D = 290$ K (Junod et al., 1971), $\Theta_D \approx 325$ K (Fradin et al., 1976; Knapp et al., 1976) aus Messungen der spezifischen Wärme. Für λ gilt ähnliches wie für $\langle\omega\rangle$, man findet Werte von 1.07 (Knapp et al., 1976; Fradin et al., 1976), 1.08 (Raychaudhury et al., 1978) und 1.27 (Pan, Prokhorov, 1975), alle kleiner als der Wert aus den Tunnelmessungen von Kwo und Geballe (1981).

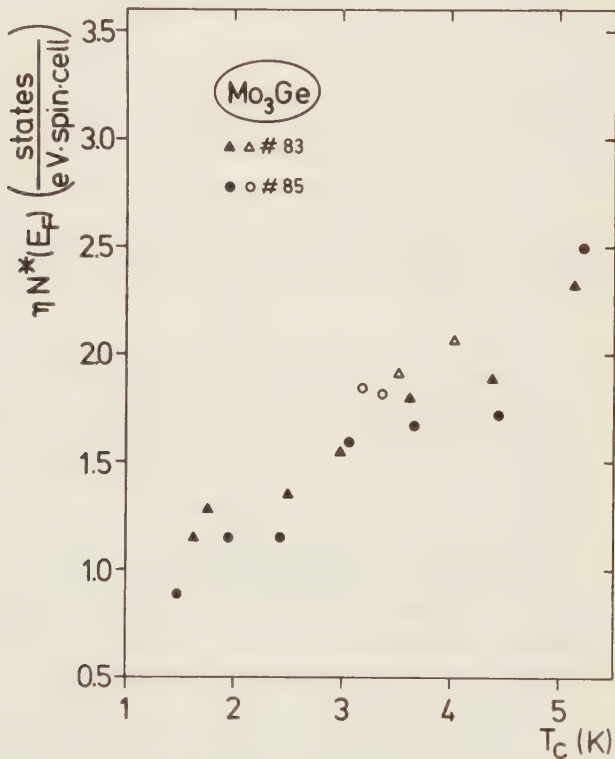
Obwohl γ in Nb_3Al etwa nur halb so groß ist wie in Nb_3Sn , ist die Zustandsdichte an der Fermikante immer noch hoch im Vergleich zu Übergangsmetallen ($\gamma \lesssim 10$ mJ/K² Mol). Die Fermienergie liegt wie in Nb_3Sn in einem Peak der Zustandsdichte der d-Bänder. Figur 58 zeigt das Ergebnis einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung von Klein et al. (1978), im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erzielten Pickett et al. (1979), bzw. Ho et al. (1979). Man erkennt deutlich, wenn auch nicht so extrem ausgeprägt wie in Nb_3Sn die flachen Bänder, ausgehend von Γ_{12} in der Nähe von E_F (vgl. B.IV., Fig. 8). Die T_C -Abnahme bei Bestrahlung läßt sich analog der Diskussion für Nb_3Sn als Effekt der Lebensdauerverbreiterung der Zustandsdichtepeaks aufgrund von Defekten deuten, die eine Verschmierung der Strukturen in der Zustandsdichte und folglich einen Abfall von $N(E_F)$ bewirkt.



Figur 58: Ergebnis einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung für Nb₃Al von Klein et al. (1978).

b) Mo_3Ge

Im Gegensatz zu den Hoch- T_C -A15-Verbindungen wird bei Bestrahlung von Mo_3Ge und Mo_3Si ein T_C -Anstieg beobachtet. Wie in Figur 14 für Mo_3Si dargestellt, steigt dabei auch H_{C2}' an. In Mo_3Ge ist der Anstieg im Bereich zwischen 1.45 K und 4.45 K linear gemäß $H_{C2}' = 1.41 \cdot T_C + 0.50$, bei höheren T_C -Werten stärker als linear bis zu 14 kOe K^{-1} am T_C -Maximum. Tabelle 12 faßt die Meßwerte und daraus berechneten Zustandsdichten für Mo_3Ge zusammen. Der obere Teil der Tabelle gibt den Bereich des T_C -Anstiegs wieder, der untere Teil den T_C -Abfall



Figur 59: Aus den Meßwerten von H_{C2}' und ϕ bestimmte Korrelation zwischen renormierter Zustandsdichte an der Fermikante und T_C von Mo_3Ge . Die vollen Symbole beschreiben das Verhalten im ansteigenden Teil der T_C - ϕ_t -Korrelation, die offenen Symbole den T_C -Abfall nach Durchlaufen des Maximums.

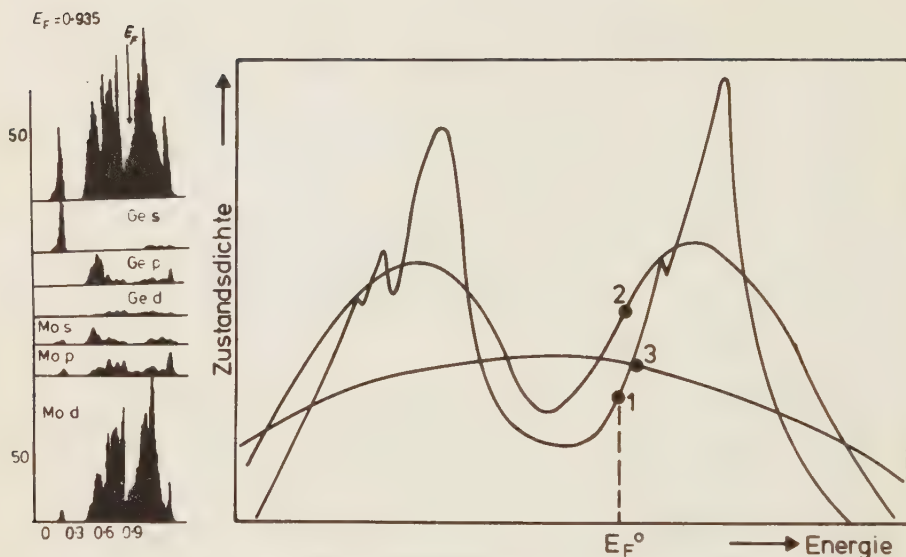
T_C (K)	ρ (μgcm^{-3})	H_{C2}^1 ($\frac{\text{kOe}}{\text{K}}$)	γ ($\frac{\text{mJ}}{2 \text{ K Mol}}$)	N^* (E_F)	N_{bs} (E_F)	λ/N_{bs}
1.486	57.89	1.93	4.14	0.88	0.61	0.75
1.620	71.76	3.02	5.43	1.15	0.79	0.59
1.858	77.96	3.59	6.05	1.28	0.86	0.55
1.946	73.01	3.08	5.49	1.16	0.78	0.62
2.420	83.01	3.36	5.40	1.15	0.76	0.68
2.500	87.43	4.14	6.37	1.35	0.89	0.59
2.976	95.95	5.13	7.32	1.55	1.00	0.56
3.061	91.96	5.06	7.49	1.59	1.02	0.55
3.628	102.06	6.20	8.41	1.79	1.12	0.53
3.680	98.80	5.64	7.87	1.67	1.05	0.57
4.383	106.90	6.79	8.88	1.88	1.15	0.56
4.450	104.37	6.04	8.06	1.71	1.04	0.62
5.143	110.78	8.61	10.94	2.32	1.38	0.50
5.212	109.07	9.13	11.76	2.50	1.48	0.46
4.032	120.44	8.51	9.86	2.07	1.28	0.48
3.521	124.28	7.56	8.98	1.91	1.20	0.49
3.371	126.34	7.49	8.57	1.82	1.15	0.50
3.189	124.44	7.48	8.67	1.84	1.17	0.48

Tabelle 12: Meßwerte und daraus berechnete Zustandsdichte (in Zustände/ (eV · Spin · Einheitszelle)) für Mo_3Ge .

bei hohen Dosen. Aus der Auftragung von $\gamma N^*(E_F)$ gegen T_C in Figur 59 wird ersichtlich, daß die gleiche Korrelation den T_C -Anstieg und -Abfall beschreibt. Der Korrekturfaktor der starken Kopplung beträgt für Mo_3Ge $\gamma = 1.02$ (Rainer, Bergmann, 1974; Ghosh, Strongin, 1980). Eingangsdaten zur Berechnung von λ_0^* als Funktion von λ aus den gemessenen T_C -Werten waren $\lambda_0 = 0.45$, $T_{CO} = 1.45$ K, $\mu^* = 0.13$, weiterhin wurden die gemessenen Gitterkonstanten (Figur 31) und $\rho_{\text{max}} = 148 \mu\Omega\text{cm}$ (Tabelle 9) verwendet. Der Startwert $\lambda_0 = 0.45$ wurde aus den wenigen vorliegenden Daten für θ_D von Jarlborg (1979a) und Gurvitch et al. (1978) ($\theta_D = 374$ K, bzw. $\theta_D = 435$ K) abgeschätzt.

Die berechneten Werte für den linearen Koeffizienten der spezifischen Wärme $\gamma = (5.53 \pm 1.80) \text{ mJ/K}^2 \text{ Mol}$ der ungeschädigten Proben sind in befriedigender Übereinstimmung mit $\gamma = 7.0 \text{ mJ/Mol K}^2$ aus einer Messung der spezifischen Wärme an "bulk"-Proben mit $T_C \approx 1.7$ K (Flükiger, 1979). Im Bereich kleiner Schädigung sind die berechneten Werte wegen der Unsicherheit in den Parametern des "clean-limit"-Korrekturfaktors in (51) bzw. (52) mit einem größeren Fehler behaftet als bei hoher Schädigung.

Da über phononische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Gitterfehlordnung kaum Informationen vorliegen und wegen des etwa konstanten Verhältnisses $\lambda/N_{\text{bs}} = 0.56 \pm 0.07$ wird die Interpretation der Ergebnisse im Modell der Lebensdauerverbreiterung versucht. Nach den Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen (Jarlborg, 1979) liegt in Mo_3Ge und Mo_3Si die Fermienergie zwischen den bindenden und antibindenden d-Peaks in einem Bereich niedriger Zustandsdichte. Dies erklärt das niedrige T_C der A15-Phase. Bei Gitterfehlordnung werden die Peaks verschmiert und die Zustandsdichte bei E_F steigt an. Wegen der einheitlichen Korrelation zwischen $N(E_F)$ und T_C vor und nach dem Maximum sollte der T_C -Abfall im gleichen Modell erklärt werden. Figur 60 versucht dies zu veranschaulichen, zudem wird im linken Teil der Figur die Zustandsdichte von Mo_3Ge gezeigt aus einer LMTO-Bandstrukturrechnung von Jarlborg (1979). Wenn die Fermienergie, wie es



Figur 60: Zustandsdichte von Mo_3Ge aus einer LMTO Bandstrukturrechnung von Jarlborg (1979) (linker Teil) und Veranschaulichung der Möglichkeit, sowohl einen Anstieg, als auch Abfall von T_C infolge Lebensdauererweiterung zu erklären, wenn die Fermienergie auf der Flanke eines Zustandsdichtepeaks liegt (rechter Teil der Figur, von 1 nach 3 wächst die Verbreiterung, E_F verschiebt sich leicht zu höheren Energien).

Fig. 60 (links) zeigt, auf der Flanke eines Zustandsdichtepeaks liegt (Position 1, E_F^0 = ungestörtes Gitter), wird $N(E_F)$ infolge Lebensdauererweiterung zunächst ansteigen ($1 \rightarrow 2$). Bei großen Verbreiterungsenergien (hoher Widerstand) kann $N(E_F)$ wieder abfallen ($2 \rightarrow 3$), da, wie Collver und Hammond (1973) für Übergangsmetallverbindungen und -Legierungen zeigten, aus der Doppelpeakstruktur der Zustandsdichtefunktion des ungestörten Gitters, beim Übergang zum amorphen Zustand, ein einziger breiter Peak im Bereich des Tals der ungestörten Zustandsdichtefunktion entsteht (vgl. Fig. 70).

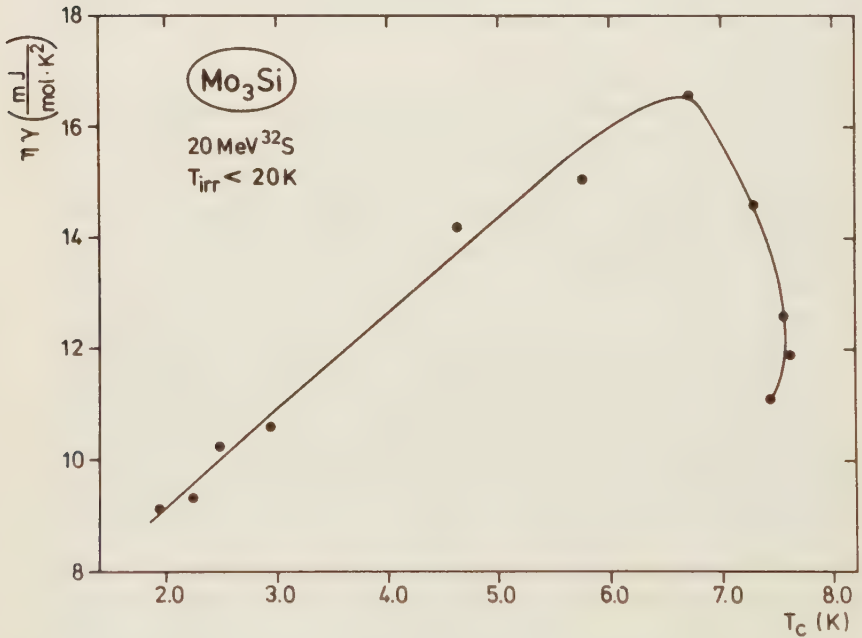
Ein Modell von Soukoulis und Ruvalds (1980) sagt einen T_C -Anstieg, gefolgt von einem Abfall nach Lebensdauerverbreiterung zweier lorentzförmiger Modellzustandsdichtepeaks voraus. Die Widerstandsskala erscheint zwar unrealistisch, was aber u. U. auf die Modellannahmen, insbesondere die Lorentzpeaks zurückgeführt werden könnte.

Die starke Zunahme der Übergangsbreiten nach dem T_C -Maximum (Fig. 30) kann als Hinweis auf Inhomogenitäten in den Proben gedeutet werden. Da der Einsatzzpunkt der Supraleitung nahezu unverändert bleibt, kann die Abnahme der Mitte des resistiv gemessenen Übergangs auf die Zunahme des Volumenanteils einer Phase mit niedrigerem T_C zurückgeführt werden. Man beachte aber, daß bei $T_C < 4$ K die Übergangsbreiten wieder fallen, die niedrigsten drei A15-Linien in den Röntgenspektren der hochgeschädigten Proben identifiziert werden können und keine Hinweise vorhanden sind, die darauf schließen lassen, daß das beobachtete Verhalten kein Effekt der A15-Phase ist.

Zur Kritik des Modells der Lebensdauerverbreiterung könnte auch die Widerstandsskala der Meßdaten herangezogen werden. Im Bereich des T_C -Abfalls beträgt die bestrahlungsinduzierte ρ -Änderung nur $16 \mu\Omega\text{cm}$, gegenüber etwa $50 \mu\Omega\text{cm}$ für den T_C -Anstieg. Wenn nun die Verbreiterungsenergie E_B proportional ρ ist, erscheint es nicht zu wahrscheinlich, daß die relativ geringe Zunahme von E_B einen T_C -Abfall von $\gtrsim 3$ K verursacht. Andererseits sind bei Vergleich der Zustandsdichtefunktionen mit $E_B = 0$ und $E_B = 10$ meV aus Fig. 56, die mit Hilfe des Eliashbergformalismus und einem realen Phononenspektrum gewonnen wurden, die Änderungen jedoch so beträchtlich, daß die Interpretation im Modell der Lebensdauerverbreiterung, besonders auch aufgrund der einheitlichen T_C - $N(E_F)$ -Korrelation, nahegelegt wird.

c) Mo_3Si

Das Bestrahlungsexperiment an dem zu Mo_3Ge isoelektronischen Mo_3Si sollte die Problematik weiter erhellen. Bis auf die Rechnung von Jarlborg (1979), die ein ähnliches Ergebnis für die Lage von E_F relativ zu den Zustandsdichtemaxima liefert, findet man in der Literatur keine Hinweise auf Bandstruktureigenschaften. Zur Berechnung von $\lambda(T_C)$ mit Hilfe der McMillan-Formel wurde $\Theta_D = 378 \text{ K}$ (Jarlborg, 1979a) und $\mu^* = 0.13$ verwendet. Die Ergebnisse der Datenanalyse mit den gemessenen Gitterparametern, $I_0^* = 60 \text{ \AA}$ und $\rho_{\text{max}} = 133 \mu\Omega\text{cm}$ sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Figur 61 zeigt $\eta\gamma$ mit $\gamma = 1.02$, aufgetragen gegen T_C . Am auffallendsten ist der Abfall von $\eta\gamma$



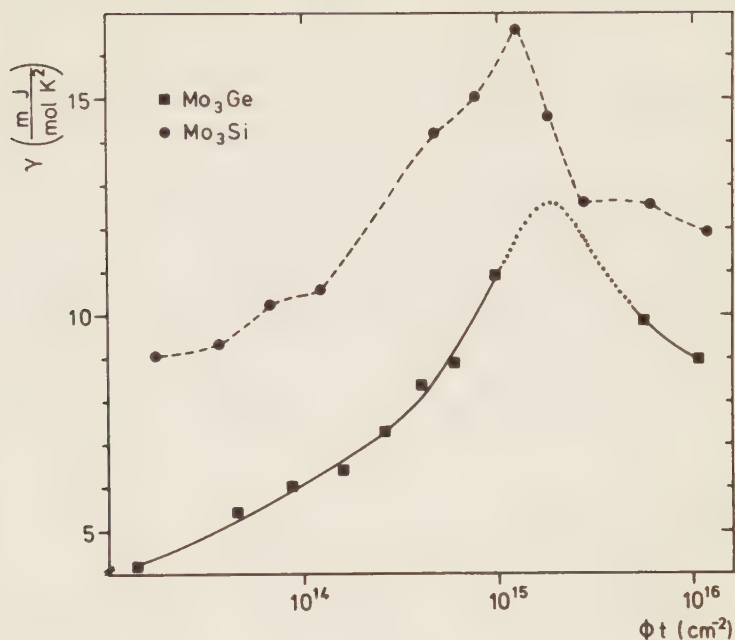
Figur 61: Korrelation $\eta\gamma$ - T_C für Mo_3Si mit $\gamma = 1.02$. Die durchgezogene Linie ist eine Sichthilfe.

T_c (K)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	$H_c' \left(\frac{\text{kOe}}{\text{K}} \right)$	$\chi \left(\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2\text{Mol}} \right)$	$N^* (E_F)$	$N_{bs} (E_F)$	λ/N_{bs}
1.933	31.81	5.61	9.14	1.95	1.31	0.37
2.231	31.77	5.73	9.32	1.98	1.32	0.38
2.487	35.80	6.85	10.25	2.20	1.46	0.35
2.941	43.25	8.14	10.59	2.28	1.49	0.35
4.622	64.07	14.88	14.19	3.08	1.94	0.30
5.760	87.45	20.47	15.05	3.27	2.01	0.31
6.710	106.12	26.02	16.58	3.56	2.15	0.30
7.294	120.85	25.67	14.59	3.14	1.88	0.36
7.570	133.26	24.77	12.60	2.78	1.66	0.41
7.682	137.51	23.70	12.02	2.58	1.53	0.44
7.449	140.47	22.88	11.11	2.45	1.46	0.46

Tabelle 13: Meßwerte und daraus berechnete Zustandsdichte (in Zustände/
(eV · Spin · Einheitszelle)) für Mo_3Si .

für $T_c > 6.7$ K, vorher besteht wie bei Mo_3Ge eine lineare Korrelation zwischen T_c und γ . Nach Bestrahlung war diese Probe röntgenamorph. In den amorphen Gegenstücken der A15-Verbindungen $\text{Nb}_{.75}\text{Ge}_{.25}$ und $\text{Nb}_{.80}\text{Si}_{.20}$ wurde nach Bestrahlung ebenfalls ein Abfall von H_{c2}'/g bei gleichzeitigem T_c -Anstieg festgestellt (Bieger et al., 1980, 1980a). Daraus muß geschlossen werden, daß entweder die Relation $\gamma \propto H_{c2}'/g$ in amorphen Materialien keine Gültigkeit besitzt, oder andere Mechanismen T_c erhöhen, während $N(E_F)$ sinkt. Ein Hinweis auf diese zweite Möglichkeit ist die Erhöhung von λ/N_{bs} für $T_c > 6.7$ K, während bei Mo_3Ge dieses Verhältnis im Bereich des T_c -Abfalls kleiner ist als im ansteigenden Bereich. Änderungen der atomaren Nahordnung können das Elektron-Phonon-Matrixelement $\langle I^2 \rangle$ beeinflussen. In einem vereinfachten Modell kann $\langle I^2 \rangle$ als Funktion des Strukturfaktors $S(k)$ ausgedrückt werden, wobei der Hauptbeitrag aus dem Bereich kleiner k -Werte von $S(k)$ kommt (Bieger et al., 1980a). In diesem Bild erhöht eine Verschmierung von $S(k)$ das Matrixelement $\langle I^2 \rangle$ und folglich T_c im Einklang mit dem beobachteten Anstieg von λ/N_{bs} . Sowohl die negativen Temperaturkoeffizienten dieser Proben, als auch die Diskrepanz zwischen T_c und H_{c2}'/g können dann auf die Änderungen des Strukturfaktors $S(k)$ zurückgeführt werden (vgl. E.I.5.). Figur 62 zeigt die Dosisabhängigkeit von γ in Mo_3Ge und Mo_3Si . Die als Sichthilfen eingezeichneten Linien sollen verdeutlichen, daß in beiden Materialien sowohl der γ -Anstieg, als auch der γ -Abfall eine ähnliche Abhängigkeit von ϕt aufweisen. Da sowohl T_c der A15-Phase, als auch die Zustandsdichtefunktionen und die Lage des Ferminiveaus relativ zum antbindenden Peak der d-Zustandsdichte in beiden Verbindungen gleich sind, kann die ähnliche Abhängigkeit von der Defektkonzentration als weiterer Hinweis auf die Gültigkeit des Modells der Lebensdauer- verbreiterung angesehen werden.

In Figur 63 sind die Korrelationen γ - T_c für Mo_3Ge und Mo_3Si gegenübergestellt. Die offenen Symbole repräsentieren für Mo_3Ge den Bereich des T_c -Abfalls nach dem Durchlaufen des Maximums, für Mo_3Si ist nur der Bereich bis zur Amorphisierung der Proben gezeigt. In die Figur sind Fitgeraden eines



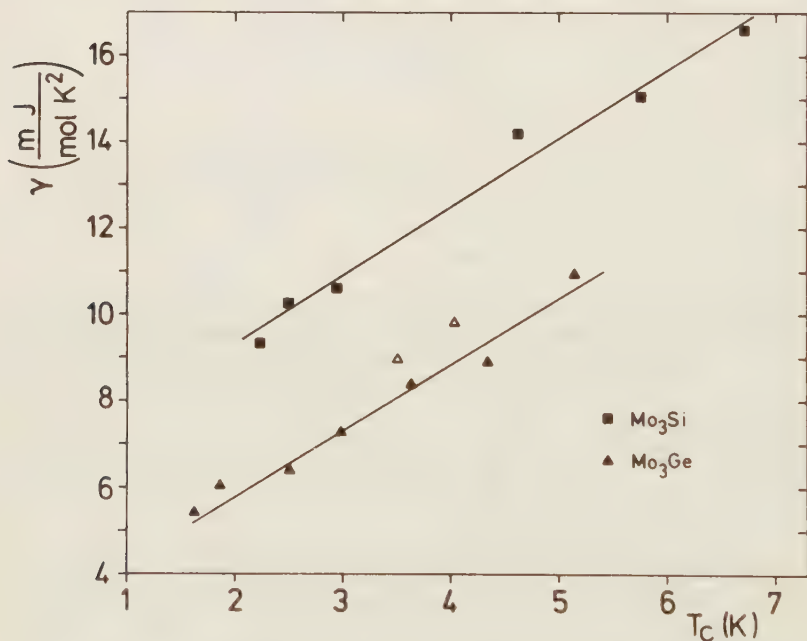
Figur 62: Änderung von γ in Mo_3Ge und Mo_3Si mit der Bestrahlungsdosis. Die Linien sind als Sichthilfen eingezeichnet, um die ähnliche Dosisabhängigkeit von γ -Anstieg und γ -Abnahme zu verdeutlichen.

Least-Squares-Fits eingezeichnet. γ variiert in Mo_3Ge gemäß $\gamma = 1.535 \cdot T_C + 2.696$ und in Mo_3Si wie $\gamma = 1.593 \cdot T_C + 6.091$, also mit fast gleicher Steigung.

Der Anstieg von T_C mit gleichzeitigem Ansteigen von $N(E_F)$ kann als Effekt der Lebensdauererweiterung auf eine nahezu identische Zustandsdichte an der Fermikante in der A15-Struktur gedeutet werden, ebenso der Abfall von T_C in Mo_3Ge , während T_C in hochgeschädigtem, bzw. amorphem Mo_3Si von der atomaren Nahordnung über $S(k)$ bestimmt wird.

Mit Hilfe der McMillan-Gleichung kann analog zum Vorgehen bei Nb_3Sn und Nb_3Al T_C als Funktion von $\lambda = \lambda(\gamma)$ berechnet werden. Es gelingt bei geeigneter Wahl der Startwerte, die

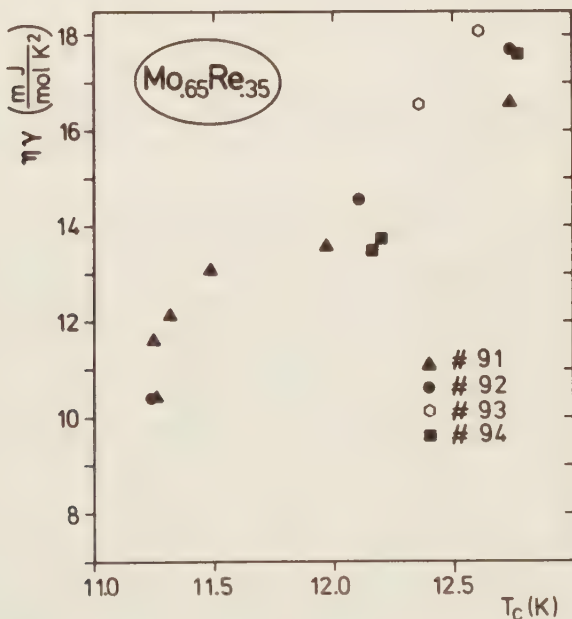
in Fig. 63 eingezeichneten Geraden zu erhalten. Für Mo_3Si benötigt man dazu $\mu^* = 0.08$, $\langle\omega\rangle = 16.3$ meV (entspricht $\theta_D = 228$ K) und $\lambda(T_C = 1.40 \text{ K}) = 0.41$, für Mo_3Ge benötigt man dazu $\langle\omega\rangle \approx 8$ meV entsprechend einer Debyetemperatur $\theta_D \lesssim 100$ K. Dies ist im krassen Widerspruch zu Literaturwerten sowohl für Mo_3Ge ($\theta_D \approx 400$ K), als auch für Mo_3Si ($\theta_D = 380$ K). Mit "vernünftigen" Werten für $\langle\omega\rangle$, bzw. θ_D erhält man aus $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ eine zu starke Änderung von T_C . Berücksichtigt man hingegen den abnehmenden Fernordnungsgrad der Proben, dann kann die $N_{bs}(E_F)$ -Zunahme, wie in F.III.3. gezeigt wird, die Zunahme in T_C auch quantitativ erklären.



Figur 63: Korrelation γ - T_C für Mo_3Ge und Mo_3Si . Für Mo_3Ge beschreiben volle Symbole den T_C -Anstieg, offene Symbole den T_C -Abfall nach dem Maximum, für Mo_3Si ist nur der Bereich vor der Amorphisierung der Proben gezeigt. Die Linien sind Least-Squares-Fits der Daten mit den Steigungen 1.535 mJ/Mol K^3 (Mo_3Ge) und 1.593 mJ/Mol K^3 (Mo_3Si).

d) $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$

Zur Berechnung der Werte in Tabelle 14 wurde $\lambda = 0.836$ für $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ mit $T_C = 12.74$ K benutzt (Morin, Maita, 1963), $\mu^* = 0.13$, $I_0^* = 60$ Å, $\rho_{\text{max}} = 204 \mu\Omega\text{cm}$ und $a_0 = 4.981$ Å (Tarutani, Kudo, 1977; Lam, Cohen, 1981). Die berechneten $N_{\text{bs}}(E_F)$ -Werte stimmen gut mit den von Morin und Maita (1963) angegebenen Werten $N_{\text{bs}} = 2.02$ Zustände/(eV·Spin·Einheitszelle) für $\text{Mo}_{.60}\text{Re}_{.40}$ mit $T_C = 12.60$ K und $N_{\text{bs}} = 1.98$ Zustände/(eV·Spin·Einheitszelle) für $\text{Mo}_{.70}\text{Re}_{.30}$ mit $T_C = 10.8$ K überein. Ähnliche Zustandsdichte wird auch in σ -Phasen des Mo-Re-Systems gefunden, z.B. ist $N_{\text{bs}} = 1.78$ Zustände/(eV·Spin·Einheitszelle) für $\text{Mo}_{.45}\text{Re}_{.55}$ mit $T_C = 6.47$ K (Koch und Scarbrough, 1971). Figur 64 zeigt die



Figur 64: Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme η_γ für $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ -Proben als Funktion von T_C , mit $\lambda = 1.14$.

T_C (K)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	H_{C2}' ($\frac{\text{kOe}}{\text{K}}$)	γ ($\frac{\text{mJ}}{\text{K Mol}}$)	N^* (E_F)	N_{bs} (E_F)	λ/N_{bs}
12.739	24.55	9.53	14.56	3.52	1.92	0.43
11.943	40.27	10.39	11.93	2.89	1.59	0.51
11.460	50.92	11.68	11.46	2.77	1.54	0.52
11.323	59.21	12.10	10.67	2.58	1.44	0.55
11.352	62.96	12.10	10.20	2.47	1.38	0.57
11.310	63.50	12.31	10.31	2.49	1.39	0.57
11.263	67.93	11.52	9.18	2.22	1.24	0.64
12.605	19.93	9.35	15.87	3.84	2.10	0.40
12.362	26.31	9.81	14.48	3.50	1.92	0.43
12.738	22.90	9.80	15.53	3.76	2.05	0.41
12.109	39.70	11.04	12.77	3.09	1.70	0.48
11.241	74.69	12.33	9.13	2.21	1.23	0.65
12.777	21.42	9.42	15.43	3.73	2.03	0.41
12.198	39.31	10.33	12.03	2.91	1.60	0.51
12.159	41.14	10.44	11.81	2.86	1.57	0.52

Tabelle 14: Meßwerte und daraus berechnete Zustandsdichte (Zustände/
ev Spin Einheitszelle) für $\text{Mo}^{.65}\text{Re}^{.35}$.

Auftragung von γ gegen T_C mit $\gamma = 1.14$ (Rainer, Bergmann, 1974). Kleine Änderungen in T_C sind mit großen γ -Änderungen korreliert. Gleichzeitig nimmt das Verhältnis λ/N_{bs} bei Bestrahlung stark zu, mehr als 50 % in den hochbestrahlten Proben, was gleichbedeutend ist mit einer Zunahme von $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$. Da $M \langle \omega^2 \rangle$ bei Bestrahlung konstant ist (vgl. die Ergebnisse an Nb_3Sn und Nb_3Al und Varma, Dynes, 1976) nimmt das Elektron-Phonon-Matrix-Element $\langle I^2 \rangle$ zu und die Größe der Zunahme ist etwa gleich der in Mo_3Si beobachteten Zunahme im Bereich des γ -Abfalls für $T_C > 6.7$ K. Mit $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ lassen sich somit weder für die atypische A15-Verbindung $Mo_{.65}Re_{.35}$, noch für die Niedrig- T_C -A15-Verbindungen Mo_3Ge und Mo_3Si die beobachteten Korrelationen $\gamma-T_C$ bzw. $N(E_F)-T_C$ erklären, wohl aber für die Hoch- T_C -A15-Verbindungen Nb_3Sn und Nb_3Al .

III. Berechnung der kritischen Felder und intrinsischer Supraleitungseigenschaften

In diesem Abschnitt sollen aus den gemessenen T_C -, ρ - und H_{C2}' -Werten und unter Verwendung der Daten aus den Tabellen 9 - 14 kritische Magnetfelder und einige intrinsische Supraleitungsparameter abgeschätzt werden, um Trends ihrer Änderung bei Bestrahlung zu verdeutlichen. Wegen der Unsicherheiten sowohl in den Meßwerten als auch in den daraus berechneten Größen, die hier in die Rechnung eingehen, soll die Betrachtung nur die Größenordnung der Effekte verdeutlichen.

Betrachtet wird der schmutzige Grenzfall (dirty limit) des Supraleiters, für den gelten muß, daß die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen sehr viel kleiner ist als die BCS-Kohärenzlänge ξ_0 , also $\xi_0 / l \ll 1$. Wenn Effekte des Spin-Paramagnetismus und der Spin-Bahn-Kopplung zu vernachlässigen sind, gilt für das obere kritische Feld $H_{C2}(0)$ bei 0 K (Werthamer et al., 1966):

$$H_{C2}(0) = 0.693 \cdot T_C \cdot \left(\frac{d H_{C2}}{dT} \right)_{T=T_C} \quad (59)$$

Clogston (1962) berechnete das paramagnetische Grenzfeld H_p , den sog. Clogston-Limit als das äußere Magnetfeld, bei dem die freie Energie des normalleitenden Zustands mit Spinsuszeptibilität χ_n gleich der Kondensationsenergie des Supraleiters wird. Für 0 K gilt, mit H_{cth} = thermodynamisches kritisches Feld:

$$\frac{1}{2} \chi_n H_p^2(0) = \frac{1}{8\pi} H_{cth}^2(0) \quad (60)$$

Als Zahlenwert ergibt sich daraus

$$H_p = 18.4 \cdot T_C \text{ (kOe)} \quad (61)$$

Die Stärke des paramagnetischen Effekts kann dann durch einen Parameter α ausgedrückt werden (Maki, 1964):

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \cdot H_{C2}(0)}{H_p} \quad (62)$$

Orlando et al. (1979) zeigten anhand der Theorie der starken Kopplung von Rainer et al. (1973), daß in stark koppelnden Supraleitern aufgrund der verschiedenen Renormalisierungen von $N(E_F)$ in χ_n und H_{cth} , das paramagnetische Grenzfeld erhöht wird ($H_p^{sc} = H_p^{\text{strong coupling}}$):

$$H_p^{sc}(0) = \eta_{H_C}(0) (1 + \lambda)^{1/2} 18.6 T_C \text{ (kOe)} \quad (63)$$

Der Faktor η_H ist die Korrekturkonstante der starken Kopplung für das thermodynamische kritische Feld H_{cth} und ist in Rainer und Bergmann (1974) berechnet. Tabelle 15 stellt für die untersuchten Materialien H_p und H_p^{sc} zusammen, der Faktor α wurde mit $H_{C2}(0)$ aus (59) und H_p^{sc} mit Hilfe der Definition (62) berechnet. Auch für Supraleiter mit niedrigem λ wird H_p deutlich erhöht. Orlando et al. (1979) zeigten durch Mes-

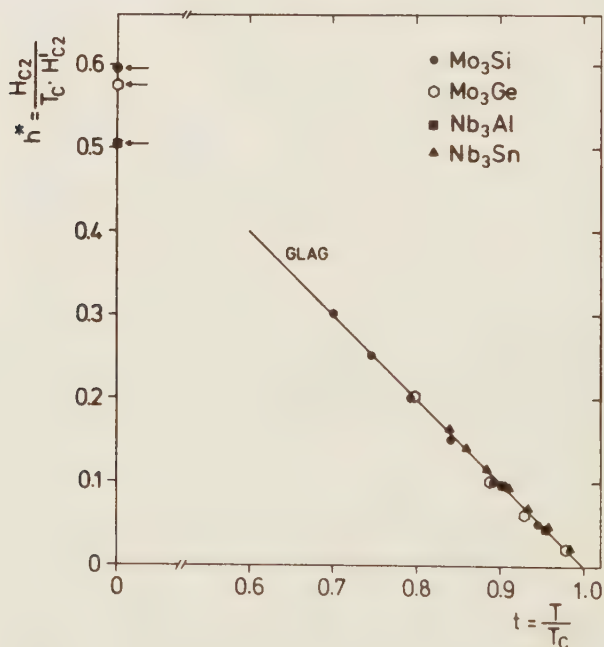
	T_c (K)	λ	η_{H_c}	H_p (kOe)	H_p^{SC} (kOe)	α
Nb_3Sn	17.06	1.68	1.105	313.4	573.0	0.71
Nb_3Al	16.205	1.07	1.09	298.2	472.7	0.81
Mo_3Ge	1.486 5.212	0.46 0.68	1.005	27.3 95.9	33.6 126.3	0.11 0.34
Mo_3Si	1.933 6.710	0.48 0.65	1.005	35.6 123.5	44.0 161.1	0.24 1.06
$Mo_{.65}Re_{.35}$	12.739	0.83	1.06	234.4	339.4	0.36

Tabelle 15: Einfluß der starken Elektron-Phonon-Kopplung auf die paramagnetischen Grenzfelder der untersuchten A15-Verbindungen.

sungen von H_{C2} in Feldern bis 220 kOe, daß $H_{C2}(0)$ in Nb_3Sn nicht paramagnetisch begrenzt ist, eine Auftragung der reduzierten Felder h^* gegen die reduzierte Temperatur $t = T/T_C$ ergibt dann in der Nähe von T_C keine Abweichungen von der GLAG-Geraden $h^* = 1 - t$. Das reduzierte Feld h^* wird definiert durch (Werthamer et al., 1966):

$$h^* = H_{C2} / (T_C \cdot H'_{C2}) \quad (64)$$

In Figur 65 ist h^* gegen t für Nb_3Sn , Nb_3Al , Mo_3Ge und Mo_3Si aufgetragen. Alle Meßwerte (auch die von $Mo_{.65}Re_{.35}$ und



Figur 65: Auftragung des reduzierten Feldes einiger Meßwerte an verschiedenen A15-Verbindungen gegen die reduzierte Temperatur mit eingezeichneter Ginzburg-Landau-Gerade. Die Pfeile zeigen auf $h^*(0)$ aus Tabelle 16.

Mo₇₈Re₂₂) lassen sich durch die Ginzburg-Landau-Gerade beschreiben, d.h. in der Nähe von T_c erhält man keine Hinweise auf eine paramagnetische Begrenzung von $H_{c2}(0)$. Nach der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Relation (59) beträgt $h^*(0)$ ohne paramagnetische Begrenzung 0.693, mit Begrenzung (Maki, 1964):

$$h^* = 0.693 (1 + \alpha^2)^{-1/2} \quad (65)$$

Das obere kritische Feld bei $T = 0$ K wurde zusätzlich nach der von Maki angegebenen Lösung der Ginzburg-Landau-Theorie im schmutzigen Grenzfall ohne paramagnetische Effekte (Kim et al., 1965; Neuringer und Shapira, 1966) berechnet:

$$H_{c2}^*(0) = 3.06 \cdot 10^{-5} \gamma \cdot g \cdot T_c \quad (\text{kOe}) \quad (66)$$

Dabei und in den folgenden Formeln ist g in $\mu\Omega\text{cm}$, γ in $\text{erg/K}^2\text{cm}^3$ und T_c in K. Nach Werthamer (1966) gilt:

$$\alpha = \frac{3e^2\pi}{2m\hbar^2 k_B} \gamma \cdot g = 2.37 \cdot 10^{-6} \gamma \cdot g \quad (67)$$

Weitere Supraleitungsgrößen lassen sich wie folgt berechnen (Orlando et al., 1979; Hake, 1967):

Thermodynamisches kritisches Feld

$$H_{cth}(0) = 2.42 \sqrt{\gamma} \cdot T_c \quad (\text{Oe}) \quad (68)$$

Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge (dirty limit):

$$\xi_{GL}^* = 8.57 \cdot 10^4 (\gamma \cdot g \cdot T_c)^{-1/2} \quad (\text{\AA}) \quad (69)$$

Ginzburg-Landau-Eindringtiefe (dirty limit)

$$\lambda_{GL} = 6.42 \cdot 10^2 (g/T_c)^{1/2} \quad (\text{\AA}) \quad (70)$$

Ginzburg-Landau-Parameter (dirty limit)

$$\kappa_1 = 7.49 \cdot 10^{-3} \sqrt{\gamma \cdot g} \quad (71)$$

Zur Berechnung weiterer Parameter ist die Kenntnis der Leitungselektronendichte n und des Verhältnisses S/S_F der Fermifläche S zur Fermifläche S_F eines freien Elektronengases der Leitungselektronendichte n notwendig. Mit der "Sättigungsannahme" $g \cdot l = g_{\text{sat}} a_0$ kann der Faktor $n^{2/3} \cdot (S/S_F)$ eliminiert werden. Es gilt mit l in Å, g in $\mu\Omega\text{cm}$:

$$n^{2/3} (S/S_F) = 1.27 \cdot 10^{18} (g \cdot l)^{-1} \quad (72)$$

Die folgenden Formeln (73) und (74) geben jeweils die Definition an, (73a) und (74a), die zur Berechnung nach Umformung mit (72) verwendeten: London'sche Eindringtiefe

$$\lambda_L = 1.33 \cdot 10^{16} \sqrt{\gamma} \cdot (n^{2/3} (S/S_F))^{-1} (\text{Å}) \quad (73)$$

$$= 1.05 \cdot 10^{-2} (g_{\text{sat}} a_0) \sqrt{\gamma} (\text{Å}) \quad (73a)$$

BCS-Kohärenzlänge

$$\xi_0^{\text{BCS}} = 7.95 \cdot 10^{-9} (n^{2/3} S/S_F) (\gamma T_C)^{-1} (\text{Å}) \quad (74)$$

$$= 1.01 \cdot 10^{10} (g_{\text{sat}} a_0 \gamma T_C)^{-1} (\text{Å}) \quad (74a)$$

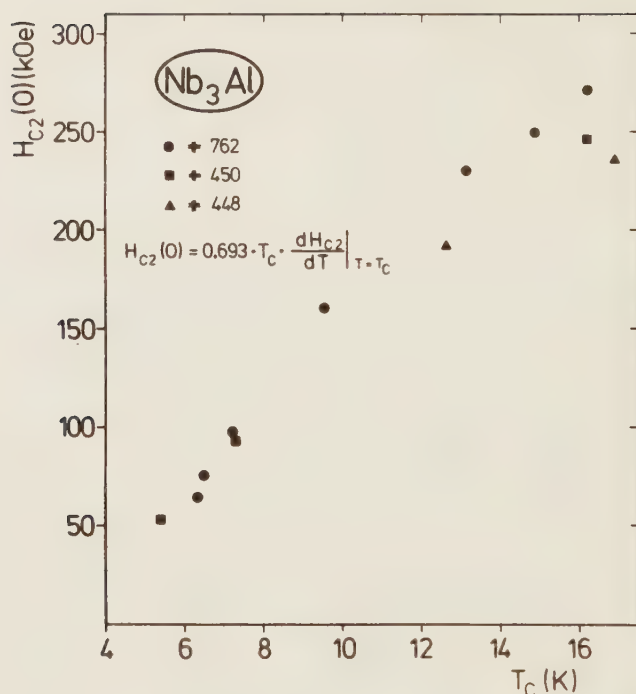
In Tabelle 16 sind die oben definierten intrinsischen Supraleitungsparameter für Proben mit verschiedenem Schädigungsgrad zusammengestellt. Die zweite Zeile gibt jeweils die Formeln an, die zur Berechnung verwendet wurden, die drei K_1 -Werte ergaben sich einmal aus Gleichung 71, zum anderen wurde $H_{C2}(0)$ aus (59) und $H_{C2}^*(0)$ aus (66) verwendet, um aus $H_{Cth}(0)$ aus (68) und der Beziehung

$$K_1 = \frac{H_{C2}(0)}{\sqrt{2} \cdot H_{Cth}} \quad (75)$$

den Ginzburg-Landau-Parameter zu berechnen. In Nb_3Al fällt $H_{C2}(0)$ bzw. $H_{C2}^*(0)$ mit steigender Bestrahlungsdosis (Figur 66) etwa linear. Ein Abfall von $H_{C2}(0)$ mit T_C wird auch in nicht-

	T_c	H_{c2}'	$H_{c2}(0)$	$H_{c2}^*(0)$	$h^*(0)$	$H_{c2h}(0)$	α	λ_L	λ_{0}^{BCS}	λ_{GL}	λ_{GL}^*	K_1	K_1	K_1
Gleichung	---	---	59	66	64/66	68	67	73a	74a	70	69	71	59/68	66/68
Nb ₃ Al	16.21	24.1	271	180	0.46	2.87	0.86	534	167	1309	35	67	54	44
	13.13	25.3	230	159	0.48	2.21	0.94	506	229	1603	38	75	74	51
	9.55	24.3	161	114	0.49	1.49	0.92	469	367	2014	44	79	77	54
	7.23	19.3	97	70	0.50	0.98	0.75	409	637	2383	57	74	70	51
	6.35	14.6	64	47	0.50	0.71	0.57	336	1076	2711	69	68	65	47
Nb ₃ Sn	17.06	24.4	289	157	0.38	3.99	0.71	700	92	881	38	40	51	28
	12.47	33.4	289	199	0.48	2.46	1.24	590	176	1606	34	84	82	58
	8.02	41.7	232	168	0.50	1.57	1.63	585	279	2319	37	110	105	75
	5.52	37.1	142	105	0.51	0.96	1.47	521	512	2990	46	114	105	77
	3.25	20.6	46	35	0.52	0.40	0.83	363	1779	4178	80	91	82	61
Mo _{0.65} Re _{0.35}	12.74	9.8	87	37	0.30	1.98	0.22	687	188	861	78	19	32	14
	11.94	10.4	86	47	0.38	1.63	0.30	602	261	1179	69	30	37	21
	11.46	11.7	93	54	0.41	1.53	0.36	590	283	1353	64	37	44	25
	11.24	12.3	96	62	0.45	1.34	0.43	527	362	1655	60	49	51	33
Mo ₃ Ge	1.49	1.9	2.5	1.5	0.52	0.09	0.08	182	16477	4007	389	18	19	12
	1.95	3.1	4.2	3.2	0.54	0.13	0.13	209	9520	3932	263	26	23	18
	2.50	4.1	7.2	5.8	0.56	0.18	0.18	224	6423	3797	197	33	28	23
	3.63	6.2	15.6	12.8	0.57	0.29	0.27	257	3385	3405	133	46	39	32
	5.14	8.6	30.7	25.3	0.57	0.47	0.38	291	1853	2980	94	56	46	39
	3.37	7.5	17.5	14.8	0.58	0.27	0.34	258	3622	3930	123	56	46	39
Mo ₃ Si	1.93	5.6	7.5	4.8	0.44	0.24	0.19	343	3162	2604	217	21	23	14
	2.94	8.1	16.6	11.5	0.48	0.39	0.30	370	1789	2462	140	32	30	21
	4.62	14.9	47.7	35.9	0.52	0.70	0.60	429	847	2390	79	53	49	37
	5.76	20.5	81.7	65.0	0.55	0.90	0.87	442	640	2502	59	75	65	51
	6.71	26.0	121.0	98.8	0.57	1.09	1.14	459	510	2553	48	95	79	65
	7.68	23.7	126.2	106.4	0.58	1.07	1.07	391	614	2716	46	103	84	70

Tabelle 16: Intrinsische Supraleitungsparameter



Figur 66: Oberes kritisches Magnetfeld $H_{C2}(0)$ von Nb_3Al als Funktion von T_C nach Bestrahlung.

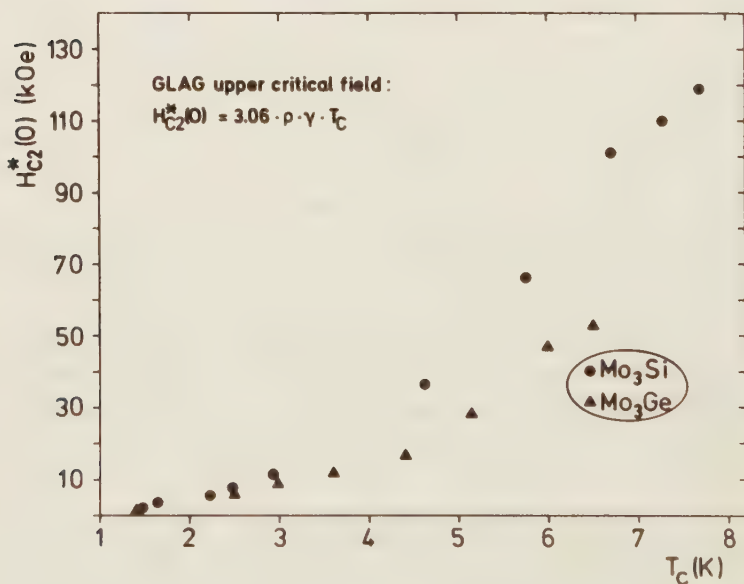
stöchiometrischen A15-Verbindungen beobachtet (Flükiger et al., 1979, 1980), in Verbindungen, deren Homogenitätsbereiche nach beiden Seiten von 25 at % B-Atome ausgedehnt sind, wird bei der stöchiometrischen Zusammensetzung maximales $H_{C2}(0)$ beobachtet (Flükiger et al., 1979, 1980 ; Lambert et al., 1980). Ein etwa linearer Abfall von $H_{C2}(0)$ nach Neutronenbestrahlung wurde ebenfalls in Nb_3Sn (Karkin et al., 1976) und Nb_3Pt (Lambert et al., 1980) beobachtet, in Nb_3Sn auch nach Bestrahlung mit Schwerionen (Besslein und Ischenko, 1976). In A15-Proben von Nb_3Al (Sweedler et al., 1978), Nb_3Ge (Müller, 1980), V_3Ga (Couach et al., 1978) und Nb_3Sn

mit niedrigem Restwiderstand steigt $H_{C2}(0)$ bei kleinen Bestrahlungsdosen an. Die in diesem Experiment untersuchten Nb_3Sn -Proben hatten Startwerte $270 \text{ kOe} \leq H_{C2}(0) \leq 340 \text{ kOe}$ bzw. $H_{C2}^*(0) = 180 \text{ kOe}$, in einigen Proben wurde bei Bestrahlung ein Anstieg auf $H_{C2}(0) \approx 400 \text{ kOe}$ bzw. $H_{C2}^*(0) = 280 \text{ kOe}$ gemessen, bei höheren Bestrahlungsdosen ein etwa linearer Abfall mit T_C . Orlando et al., (1979) fanden für Nb_3Sn bei Extrapolation auf $g = 0$ ($T_C \approx 18.3 \text{ K}$) $H_{C2}' = 16.2 \text{ kOe/K}$ und $H_{C2}(0) = 215 \text{ kOe}$, in Proben mit $g = 35 \mu\Omega\text{cm}$ ($T_C = 16 \text{ K}$) betrug $H_{C2}' = 26 \text{ kOe/K}$ und $H_{C2}(0) = 290 \text{ kOe}$, weiterhin waren die BCS-Kohärenzlänge $\xi_0^{BCS} = 57 (77) \text{ \AA}$, die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL} = 32 (28) \text{ \AA}$ und die Ginzburg-Landau-Eindringtiefe $\lambda_{GL} = 640 (930) \text{ \AA}$. Die in Tabelle 16 berechneten Werte für Nb_3Sn sind in recht guter Übereinstimmung mit diesen Literaturwerten und typischen experimentellen Werten ($\kappa_1 = 33$, $\xi_{GL}^* = 34 - 36 \text{ \AA}$, $\lambda_{GL} = 1200 \text{ \AA}$, $H_{C2}(0) = 250 - 280 \text{ kOe}$), angegeben in Föhnle (1977), sowie $H_{C2}(0) = 268 \text{ kOe}$, $H_{cth}(0) = 4.2 \text{ kOe}$ und $\xi_{GL}^* \approx 54 \text{ \AA}$ (Ghosh und Strongin, 1980). Allgemein kann festgestellt werden, daß die Werte für $H_{C2}(0)$ und $H_{C2}^*(0)$ und die daraus berechneten κ_1 -Werte als Grenzwerte anzusehen sind, wobei die realen Werte wohl näher an $H_{C2}(0)$ liegen als an $H_{C2}^*(0)$. Die Werte in der ersten Zeile bei Nb_3Sn für λ und κ sind unterbestimmt, da die Proben noch nicht im "dirty limit" sind, andererseits sind aber die "clean limit"-Formeln (Orlando et al., 1979; Hake, 1967) nicht mehr anwendbar. Für Nb_3Al findet man in der Literatur $H_{C2}' = 25.3 \text{ kOe/K}$, $T_C = 17.75 \text{ K}$ und $H_{C2}(0) = 310 \text{ kOe}$ (Foner et al., 1971) oder $T_C = 16.3 \text{ K}$, $H_{C2}' = 26.8 \text{ kOe/K}$, $H_{C2}(0) = 303 \text{ kOe}$ ($H_{C2}^*(0) = 203 \text{ kOe}$), $H_{cth}(0) \approx 3.4 \text{ kOe}$ und $\xi_{GL}^* \approx 33 \text{ \AA}$ (Ghosh und Strongin, 1980), ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Daten in Tabelle 16.

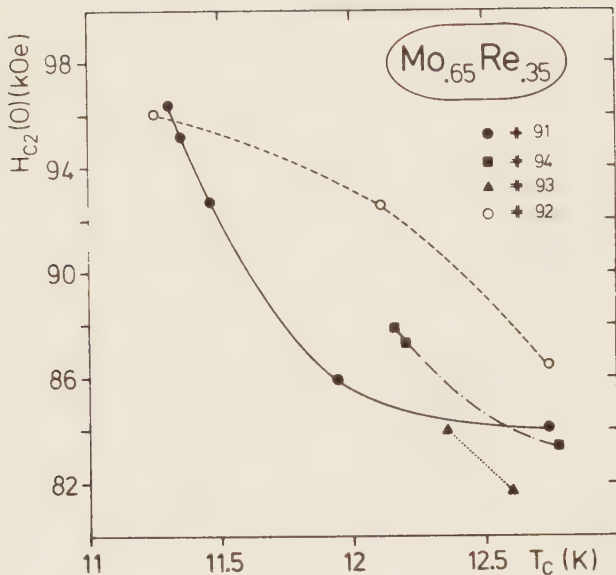
Für die Hoch- T_C -A15-Supraleiter Nb_3Al und Nb_3Sn nehmen bei Bestrahlung H_{C2}^* und H_{cth} mit T_C ab, κ_1 , ξ_{GL}^* und die Eindringtiefe λ_{GL} zu. $h(0)$ bestimmt aus T_C , H_{C2}' und $H_{C2}^*(0)$ nach (64) stimmt i.a. gut mit dem aus α nach (65) berechneten h^* überein, insbesondere nach Bestrahlung, doch wurde gefunden, daß die gemessenen kritischen Felder immer höher sind als die nach der Maki-Theorie (65) (Maki, 1964) bestimmten (Kim et al.,

1965; Neuringer und Shapira, 1966). Die in Tabelle 15 aus (62) und H_p^{sc} berechneten Werte stimmen mit α aus (67) gut überein.

In den beiden Niedrig- T_C -A15-Verbindungen Mo_3Ge und Mo_3Si steigt H_{C2} bei Bestrahlung, da sowohl T_C als auch γ und ρ , bzw. H_{C2}' zunehmen (Figur 67). Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL}^* nimmt ab, κ_1 nimmt zu und die Eindringtiefe λ_{GL} zeigt keine signifikante Änderung. Aus den Angaben in Ghosh und Strongin (1980) erhält man mit $\lambda \approx 0.45$ und $\hbar\Omega_p \approx 4$ eV (Tabelle 9) für Mo_3Ge folgende Daten: $T_C = 1.76$ K, $H_{C2}(0) = 0.98$ kOe, $H_{C2}^*(0) = 0.86$ kOe, $H_{cth} = 0.10$ kOe, $\xi_{GL}^* \approx 511$ Å und $\kappa_1 \approx 3$. Wegen der beträchtlichen Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Parameter ist die Übereinstimmung auch hier als gut zu bezeichnen.

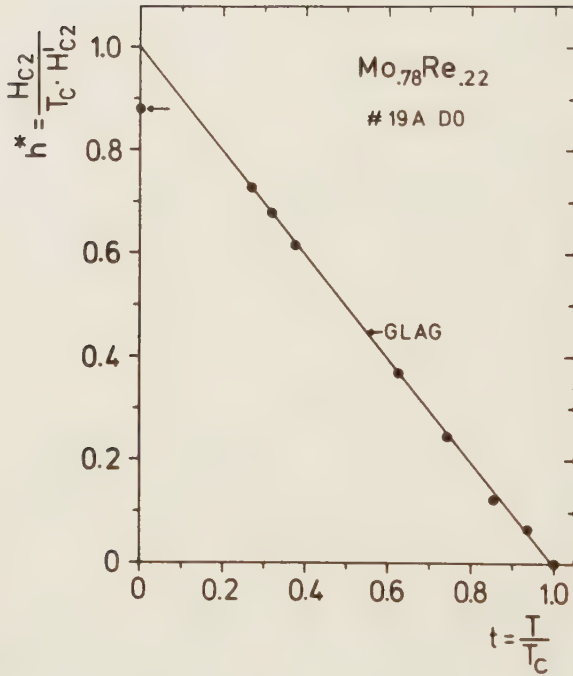


Figur 67: Zunahme des oberen kritischen Feldes $H_{C2}^*(0)$ von Mo_3Ge und Mo_3Si als Funktion von T_C bei Bestrahlung.



Figur 68: Anstieg von $H_{C2}(0)$ in $Mo_{.65}Re_{.35}$ in Abhängigkeit von T_C bei Bestrahlung.

In $Mo_{.65}Re_{.35}$ findet man einen Anstieg von $H_{C2}(0)$ bei Bestrahlung (Figur 68). Dieses Verhalten ist sehr ungewöhnlich, wurde aber auch in der atypischen A15-Verbindung Mo_3Os gefunden (Flükiger et al., 1979, 1980), in der eine Zunahme des Ordnungsparameters S von einer $H_{C2}(0)$ -Abnahme begleitet wird. Zum Vergleich mit den Daten in Tabelle 16 können nur Meßwerte der δ -Phase $Mo_{.45}Re_{.55}$ herangezogen werden: $T_C = 6.26$ K, $H'_{C2} = 9.4$ und $H_{C2}(0) = 38.4$ kOe (Khan et al., 1980), die in etwa die oben angegebenen Werte bestätigen. Flükiger et al. (1979a, 1980) fanden in Nb_3Pt außergewöhnlich hohe Werte für $H_{C2}(0)$, die zu einer Abweichung von der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Theorie (1966) nach oben führen ($h^*(0) > 0.693$). Bei Auftragung der Meßwerte für die ungeschädigte $Mo_{.78}Re_{.22}$ -Probe (h^* gegen t , Figur 69) erhält man ebenfalls $h^*(0) > 0.693$. Als verantwortlich für diese Abweichungen sind



Figur 69: Abweichung der h^* - t -Korrelation von der Werthamer-Helfand-Hohenberg-Theorie (1966) in Mo.78Re.22 ($h^*(0) > 0.693$).

nach Flükiger et al. (1979a, 1980) (für Nb₃Pt) überlappende d-Bänder in der Nähe der Fermikante. Die übrigen in Tabelle 16 berechneten Parameter verhalten sich analog zu Nb₃Al und Nb₃Sn.

IV. Der Bereich hoher Schädigung

Wie bereits oben bei der Beschreibung der Meßergebnisse erwähnt, wird im Bereich hoher Schädigung zum Teil eine Amorphisierung der Proben beobachtet (Nb_3Sn , Mo_3Si), begleitet von negativen Temperaturkoeffizienten in der Temperaturabhängigkeit des Widerstands, in anderen Materialien (Nb_3Al , Mo_3Ge , Mo-Re) sind die Proben, wenn auch stark fehlgeordnet, kristallin. In allen bisher untersuchten A15-Verbindungen existiert ein Sättigungswert für T_c bei hoher Fehlordnung. In Tabelle 17 sind die gefundenen Sättigungswerte und die Startwerte von T_c zusammengestellt. Wie bereits oben diskutiert, wird in Nb_3Al unmittelbar aus der A15-Phase eine bcc-Phase gebildet und die kritische Temperatur der Probe könnte durch Proximity-Effekt zwischen bcc-Bereichen mit $T_c \gtrsim 2.6 \text{ K}$ (Jorda et al., 1980) und der stark gestörten A15-Phase mit $T_c \approx 5 - 7 \text{ K}$ zustande kommen. Die Bestrahlungen mit Ionen (Schneider, 1980) und Neutronen (Sweedler et al., 1978) bei Temperaturen $\gtrsim 77 \text{ K}$ unterstützen diese Deutung.

In Nb_3Sn stimmen alle Sättigungswerte nach Bestrahlung gut überein, man erhält nach Bestrahlung mit α -Teilchen bei Raumtemperatur 2.95 K (Poate et al., 1976) und $\approx 2.6 \text{ K}$ nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen bei 150° C (Sweedler et al., 1978). Vergleichswerte von kalt kondensierten Proben liegen hier nicht vor.

In Mo_3Ge liegen keine Vergleichswerte aus einer Hochdosisbestrahlung vor, in kalt kondensierten $\text{Mo}_{.50}\text{Ge}_{.50}$ -Proben wurde oberhalb 4.2 K keine Supraleitfähigkeit festgestellt (Johnson et al., 1979), bcc- $\text{Mo}_{.75}\text{Ge}_{.25}$ -Proben hatten breite Übergänge zwischen 6.0 K und 4.5 K . Diese Resultate sind in Einklang mit den Bestrahlungsdaten, nicht aber ein Experiment von Hanak und Gittleman (1971), die nach Co-Sputtern auf Glassubstrate bei 77 K $\text{Mo}_{.25}\text{at} \ \% \ \text{Ge}$ -Proben mit $T_c \approx 7 \text{ K}$ und $\rho \approx 500 \ \mu\Omega\text{cm}$ erhielten. Dieses letztere Experiment ist wohl bereits aufgrund der hohen Probenwiderstände nicht mit Bestrahlungsexperimenten zu vergleichen, außerdem kann nicht a priori geschlossen werden, daß T_c in Proben die durch Be-

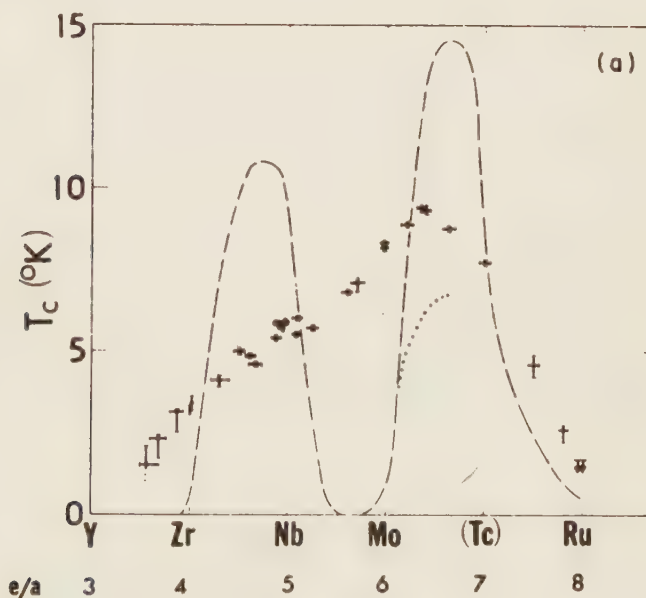
	T_c (K) vor Bestr.	T_c (K) nach Bestr.	a = amorph c = kristallin	Literatur T_c (K)
Nb_3Al	16.97	5.4 - 6.5	c	2.6 (bcc), 4-7 (irr)
Nb_3Sn	17.40	3.2	a	2.6-3.0 (irr)
Mo_3Ge	1.45	3.4	c	$Mo_{.50}Ge_{.50}$ (ap): $T_c < 4.2$ $Mo_{.75}Ge_{.25}$ (ap) ≈ 7 aber $g = 500 \mu\Omega cm$
Mo_3Si	1.30	7.7	a	$Mo_{.75}Si_{.25}$ (ap): 7.1-7.7
$Mo_{.65}Re_{.35}$	12.74	11.2	c	9.5 (300 K - Erh.: ≈ 11.1)
$Mo_{.78}Re_{.22}$	10.37	10.0	c	9.5

Tabelle 17: Kritische Temperatur der untersuchten Materialien vor Bestrahlung und im stark fehlgeordneten (c) oder amorphen Zustand (a) nach Bestrahlung im Vergleich zu Literaturwerten. Diskussion siehe Text.
Abkürzungen: irr = bestrahlt, ap = amorph präpariert

strahlung stark fehlgeordnet wurden und in amorph präparierten Proben übereinstimmt (Buckel, 1981). Die Ergebnisse am Mo-Re-System unterstützen dies ebenfalls (Figur 42).

T_C von Mo_3Si stimmt nach Bestrahlung (röntgenamorph) mit amorph präparierten Proben überein (Johnson et al., 1979).

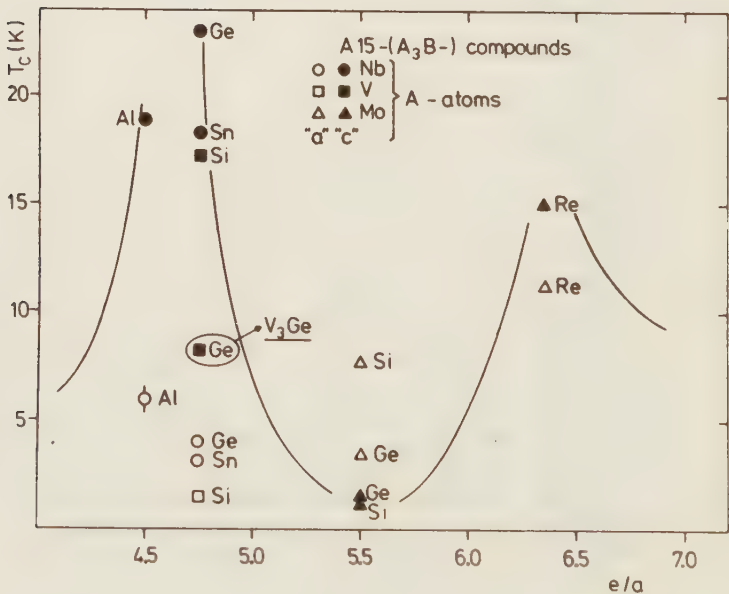
Im Mo-Re-System wird beobachtet, daß T_C nach Bestrahlung nicht mit kalt kondensierten Schichten übereinstimmt, wohl aber nach Anlassen bei ≈ 300 K. Daraus folgert man unmittelbar (vgl. Diskussion in D.III.), daß nach Bestrahlung auch aufgrund der lokal hohen Energiedissipation in den Verlagerungskaskaden ein "geordneterer" Zustand erreicht wird, der einem thermischen Gleichgewichtszustand näher kommt als nach kal-



Figur 70: Abhängigkeit von T_C von der Zahl der Elektronen pro Atom e/a in amorphen (+) und kristallinen (gestrichelt) Übergangsmetallegierungen (Collver und Hammond, 1973).

ter Kondensation mit mehr statistischer Verteilung der Atome. T_C wird von der atomaren Nahordnung bestimmt. Im Mo-Re-System reichen selbst kleine thermische Aktivierungsenergien aus, um eine "Relaxation" der kalt kondensierten Schichten in Richtung der durch Bestrahlung stark fehlgeordneten auszulösen. Für viele A15-Verbindungen stimmen die Eigenschaften der nach Bestrahlung stark fehlgeordneten Proben mit ihren amorph präparierten Gegenstücken überein (Tsuei et al., 1978; Tsuei, 1980) und auch deren Bestrahlung liefert vergleichbare Ergebnisse (Bieger et al., 1980, 1980a).

Collver und Hammond (1973) verglichen T_C von amorphen und kristallinen Übergangsmetallegierungen in Abhängigkeit von der Zahl der Valenzelektronen pro Atom e/a ($\rightarrow$ Matthias-Plot).



Figur 71: Matthias-Plot für die kristallinen ("c") und stark fehlgeordneten ("a") A15-Verbindungen der vorliegenden Untersuchung.

Sie fanden, daß die beiden Peaks (in Figur 70 gestrichelt) des kristallinen Zustands beim Übergang zu amorphen Proben zu einem einzigen breiten Peak verschmieren. Identifiziert man die Peaks in T_c gegen e/a mit der elektronischen Zustandsdichte (Hartsough, 1974), so spiegelt der Matthias-Plot für amorphe Übergangsmetallegierungen den Einfluß der Lebensdauer verbreiterung wider. Figur 71 zeigt die Ergebnisse dieser Arbeit im Matthias-Plot der A15-Verbindungen, wobei "a" für stark fehlgeordnet steht. Hervorzuheben sind:

- Der Trend der Collver-Hammond-Kurve (Fig. 70) wird für A15-Verbindungen widergespiegelt,
- für $e/a = 4.75$ skalieren die Sättigungswerte mit dem T_c der kristallinen Phase und
- das Modell der Lebensdauer verbreiterung elektronischer Zustände wird qualitativ bestätigt.

Die kritische Temperatur hängt, wie in Teil F gezeigt wird, in typischen und Matthias-Tal-A15-Verbindungen empfindlich vom Grad der atomaren Fernordnung ab. Wachsende Fehlordnung zerstört den elektronischen Charakter der A15-Verbindung, die A-Atome werden auf alle Gitterplätze verteilt, die Wechselwirkung der d-Elektronen zwischen A-Atomen auf A-Plätzen und B-Plätzen wächst und die Verbindung verliert somit die Charakteristik der "typischen" A15-Verbindung. Wenn die kritische Temperatur dann nur noch von der atomaren Nahordnung bestimmt wird, sind die geringen Unterschiede von T_c in verschiedenen Gitterstrukturen der gleichen Zusammensetzung (vgl. Giogi, 1980) verständlich.

F. Der Einfluß der atomaren Ordnung

I. Defektmodelle

Wie bereits in B.II. gezeigt wurde, sind die Supraleitungseigenschaften der A15-Verbindungen eng korreliert mit dem Grad der atomaren Ordnung. T_C oder γ können mit Hilfe des in C.IV.2. definierten Fernordnungsparameters S , bzw. dem Besetzungsparameter der A-Plätze r_A , korreliert werden. Für die Interpretation der Bestrahlungsdaten sind daher physikalische Modelle notwendig, die die Änderungen von γ bzw. T_C quantitativ mit S verbinden.

Aus den Struktureigentümlichkeiten des A15-Gitters mit paarweise zu einander senkrecht stehenden A-Atom-Ketten entstehen die eindimensionalen Modelle. Z.B. wurde das Modell von Labbé-Friedel (1966) für A15-Verbindungen von Labbé- und van Reuth (1970) physikalisch begründet. In diesen Modellen bilden die s- und p-Elektronen der A15-Verbindungen ein breites Leitfähigkeitsband, die d-Elektronen bewegen sich, da die A-Atomketten von einander entkoppelt sind, nur noch entlang den eindimensionalen Ketten. Dadurch entstehen drei Unterbänder, die an der Bandkante eine $1/\sqrt{E}$ -Singularität aufweisen. Die Fermienergie der Hoch- T_C -A15-Verbindungen befindet sich knapp oberhalb der unteren Kante des dritten, schmalsten Bandes. Gitterdefekte verkürzen die ungestörte A-Atom-Kette und die Zustandsdichte in der Nähe der Bandränder und somit auch $N(E_F)$ nimmt ab. Ausführliche Beschreibungen dieses Modells findet man in den Übersichtsartikeln von Weger und Goldberg (1973), Testardi (1973) und Izyumov und Kurmaev (1974). Obwohl dieses Modell in mancher Hinsicht unphysikalisch ist, da es z.B. Kopplungen zwischen den Ketten (Izyumov, 1973) und zwischen den Bändern (Goldberg, 1975) vernachlässigt, konnten viele anomale Eigenschaften der A15-Verbindungen erklärt werden (z.B. Junod, 1978; Föhnle, 1977, 1979, 1981) und auch experimentelle Hinweise auf die Gültigkeit des Labbé-Friedel-Modells werden angeführt (Rullier-Albenque und Quéré, 1981). Dreidimensionale Erweiterungen (Weger, Goldberg, 1973;

Horsch, 1976) zeigen, daß die Eindimensionalität keine notwendige Voraussetzung zur Erklärung der Effekte ist, sondern lediglich eine starke Variation von $N(E)$ auf einer Skala von $k_B T$ in der Nähe von E_F gefordert wird. Der Einfluß der Defekte bewirkt eine Verbreiterung der Strukturen (Aleksandrov et al., 1979), wie es das Modell der Lebensdauererbreiterung physikalisch begründet (Testardi, Mattheiss, 1978).

Eine Reihe von Modellen benutzt eine Zustandsdichte aus Modellpeaks verschiedener funktionaler Form, um den Einfluß von Defekten zu berechnen. In E.I.2. wurden bereits das RCA-Modell von Cohen, Cody und Halloran (1967) und das Modell von Nakayama und Tsuneto (1978) genannt, weitere Modelle dieser Art sind von Somekh (1975), Pan und Prokhorov (1975), Horsch und Rietschel (1977), Kiwi et al. (1978), Mukherjee und Baixeras (1978), Huang et al. (1979), sowie von Lie und Carbotte (1980, 1980a) und Pickett (1980a).

Im folgenden Abschnitt wird das Modell von Appel (1976) vorgestellt und zur Analyse der Bestrahlungsdaten verwendet. Es benutzt ebenfalls das Konzept linearer Ketten und gestattet die Berechnung von λ in Abhängigkeit von $N(E_F)$ unter Berücksichtigung des Fernordnungsgrades S und wurde bereits erfolgreich zur Beschreibung von Bestrahlungsdaten an Nb_3Sn (Appel, 1976; Besslein, 1976; Besslein et al., 1975) und Nb_3Ge (Müller, 1980) verwendet.

Zuvor sollen noch einige andere Modellvorstellungen angeführt werden: Farell und Chandrasekhar (1977) führten die starke T_C -Absenkung bei Bestrahlung von Hoch- T_C -A15-Verbindungen auf die Verschmierung einer ungewöhnlich hohen Anisotropie der Energielücke im Anregungsspektrum der Quasiteilchen zurück. Diese Vorstellungen benutzen eine Theorie von Markowitz und Kadanoff (1963), mit der die bestrahlungsinduzierte T_C -Absenkung in Nb (Lehmann, 1977; Neumüller et al., 1977), V und Ta (Neumüller, 1978), sowie Sn und Pb (Klaumünzer, 1978; Klaumünzer et al., 1979) erklärt werden können. Ein Bestrahlungsexperiment an Nb_3Sn mit Elektronen zeigte jedoch, daß die T_C -Änderungen mit der Dosis nicht konsistent mit einer großen Gap-Anisotropie sind (Gurvitch et al., 1977); es wurden auch keine H_{C2} -Anisotropien in der geforderten

Größenordnung in Nb_3Sn - und V_3Si -Einkristallen gefunden (Foner, McNiff, 1976).

Lee, Birman und Williamson (1977) erhalten in einem dreidimensionalen $\underline{k} \cdot \underline{p}$ -Modell für die elektronische Struktur der A15-Verbindungen eine Feinstruktur in der Form eines einzelnen Peaks, indem sie die Symmetrie von nur einem Punkt (R) der Brillouin-Zone benutzen. Ho et al. (1978) zeigten, daß, zumindest für Nb_3Ge , dieses Modell nicht anwendbar ist, da diese Methode nur für ein kleines Phasenraumvolumen (10^{-6} des Brillouinzonenvolumens) gültig ist.

Andere Modelle benutzen zum Beispiel die durch die Abnahme der mittleren freien Weglänge bewirkte Ineffektivität langwelliger Phononen bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Meisel und Cote, 1979) oder die Dämpfung von akustischen Plasmonen (Soukoulis und Ruvalds, 1980; Ruvalds und Soukoulis, 1979; Ruvalds und Khan, 1979), die von einem kritischen Widerstandswert an keinen zusätzlichen Elektron-Elektron-Paarungsmechanismus mehr liefern können, um die T_C -Abnahme der Hoch- T_C -A15-Verbindungen zu erklären.

Die letzten Modelle sind Exoten innerhalb der üblichen theoretischen Ansätze und ihre Anwendbarkeit auf verschiedenartige A15-Verbindungen erscheint zumindest fraglich.

II. Ergebnisse der Theorie von J. Appel (1976)

Der Ausgangspunkt zur T_C -Bestimmung ist in dieser Theorie, die sowohl die Effekte der Zusammensetzung, als auch die atomare Ordnung in binären $\text{A}_\alpha\text{B}_\beta$ -Verbindungen berücksichtigt, die Integralgleichung für den Vertex-Teil eines Cooper Paares in Wannier-Darstellung (Appel und Kohn, 1971). Das Ergebnis ist dann eine Bestimmungsgleichung für den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter

$$\lambda = - \sum_{\alpha, \beta} \frac{N_\alpha(0) N_\beta(0)}{N(0)} \frac{\langle I^{\text{ph}} \rangle_{\alpha, \beta}}{P_\alpha, P_\beta} \quad (76)$$

Hier sind $N_{\alpha}(0)$ und $N_{\beta}(0)$ die partiellen von der atomaren Ordnung abhängigen Zustandsdichten an der Fermikante, $N(0)$ die totale Zustandsdichte bei E_F . $\langle I^{ph} \rangle_{\alpha, \beta}$ ist das Elektron-Phonon-Kopplungsmatrixelement, das die Korrelation nächster Nachbarn berücksichtigt und gleich der Differenz aus dem irreduziblen Elektron-Elektron-Wechselwirkungsmatrixelement und dem kurzreichweitigen Coulombanteil ist und p_{α} und p_{β} sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der α - und β -Gitterplätze. Unter der Annahme der Gültigkeit eines linearen Kettenmodells, in dem die supraleitenden Eigenschaften von der Besetzungswahrscheinlichkeit der A-Plätze durch A-Atome r_A bestimmt werden, erhielt Appel für stöchiometrische A_3B -Verbindungen in Abhängigkeit vom Bragg-Williams-Fernordnungsparameter $S = 4 r_A - 3$:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{S+3}{4} \right)^2 \frac{N_A(0, S) \langle \omega^2(1) \rangle_A}{N_A(0, 1) \langle \omega^2(S) \rangle_A} \quad (77)$$

mit $\lambda_0 = \lambda(S = 1)$.

Für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wurde eine Darstellung benutzt, die auch für nichtstöchiometrische Proben verwendet werden kann, wenn r_A gemäß (16) aus S berechnet wird:

$$\frac{\lambda(r_{A1})}{\lambda(r_{A2})} = \left(\frac{r_{A1}}{r_{A2}} \right)^2 \frac{N_{bs}(E_F, r_{A1}) \langle \omega^2(r_{A2}) \rangle}{N_{bs}(E_F, r_{A2}) \langle \omega^2(r_{A1}) \rangle} \quad (78)$$

$N_{bs}(E_F, r_A)$ und $\langle \omega^2(r_A) \rangle$ sind die Bandstrukturzustandsdichte an der Fermikante und das mittlere Phononenfrequenzquadrat einer Probe, deren atomarer Ordnungszustand durch r_A charakterisiert wird.

Ausgehend von der Definition von λ im McMillan-Formalismus (1968)

$$\lambda = N(E_F) \langle I^2 \rangle M^{-1} \langle \omega^2 \rangle^{-1}$$

wurde von Junod (1978) die r_A -Abhängigkeit der drei Parameter $N(E_F)$, $\langle I^2 \rangle$ und $\langle \omega^2 \rangle$ abgeschätzt. Im linearen Kettenmodell erhält er folgendes Ergebnis:

Aus der Appel-Theorie folgt, daß $\langle I^2 \rangle$ durch einen Faktor r_A^2 reduziert wird, d.h.

$$\partial \ln \langle I^2 \rangle / \partial \ln r_A = 2 \quad (79)$$

Aus Proben, in denen sowohl der Parameter der elektronischen spezifischen Wärme γ , als auch r_A aus Röntgenuntersuchungen vorliegen, erhält man

$$\partial \ln N(E_F) / \partial \ln r_A \approx 10 \quad (80)$$

$\langle \omega^2 \rangle$ schließlich hängt nur über Renormalisierungseffekte, die auf den unteren Teil des Phononenspektrums wirken, von r_A ab und man erhält als grobe Abschätzung

$$\frac{\partial \ln \langle \omega^2 \rangle}{\partial \ln r_A} = \frac{\partial \ln \langle \omega^2 \rangle}{\partial \ln \Theta_D} \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln N(E_F)} \frac{\partial \ln N(E_F)}{\partial \ln r_A} \approx 0.5 \quad (81)$$

Aus dieser Abschätzung von Junod (1978) folgt, daß 80 % der Änderung von T_C mit der atomaren Ordnung auf die Zustandsdichte zurückgeführt werden kann und der Einfluß der Phononen vernachlässigbar klein ist. Damit wird

$$\langle \omega^2(r_{A1}) \rangle / \langle \omega^2(r_{A2}) \rangle \approx 1 \quad (82)$$

und mit $\gamma \propto N_{bs}(E_F) \cdot (1 + \lambda)$ erhält man

$$\lambda(r_{A1}) = -\frac{1}{2} + \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{r_{A1}}{r_{A2}} \right)^2 \frac{\gamma(r_{A1})}{\gamma(r_{A2})} \lambda(r_{A2}) [1 + \lambda(r_{A2})] \right\}^{1/2} \quad (83)$$

Für perfekte Ordnung ($r_{A2} = 1$) ergibt sich daraus mit λ_0 und γ_0 :

$$\lambda(r_A) = -\frac{1}{2} + \left\{ \frac{1}{4} + r_A^2 \frac{\gamma(r_A)}{\gamma_0} \lambda_0 (1 + \lambda_0) \right\}^{1/2} \quad (84)$$

Mit dem aus (84) bestimmten Elektron-Phonon-Kopplungsparameter $\lambda(r_A)$ kann unter der Annahme eines von r_A unabhängigen Coulombwechselwirkungsparameters μ^* die T_C -Änderung über die McMillan-Gleichung (1) berechnet werden.

III. Anwendung auf die untersuchten A15-Verbindungen

1. Nb₃Al

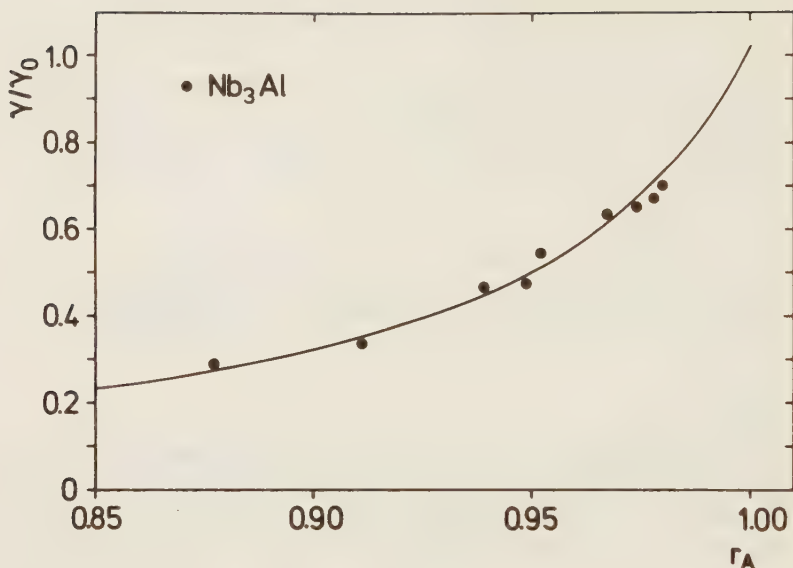
Voraussetzung für die Anwendung der Appel-Theorie ist die Kenntnis des Fernordnungsparameters S bzw. der Besetzungswahrscheinlichkeit der A-Plätze r_A . Für große S ($\gtrsim 0.7$) ist die Korrelation zwischen T_C und S in A15-Verbindungen bei Bestrahlung linear (Sweedler et al., 1978). Für Nb₃Al wurde S vor und nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen bestimmt (Sweedler und Cox, 1975; Moehlecke et al., 1980). Die S -Werte von Moehlecke et al. (1980) wurden mit Hilfe der ebenfalls angegebenen Gitterparameter a_0 gemäß der von Flükiger et al. (1981) bestimmten Korrelation zwischen a_0 und der Probenzusammensetzung korrigiert und man erhält T_C in Abhängigkeit von S .

Aus der Aroninformel (21) kann dann der Parameter k für 25 MeV Schwefelionen bestimmt werden, der die Variation von S mit der Bestrahlungsdosis beschreibt. Die Bestimmung von k aus dem Vergleich mit den gemessenen S -Werten von Moehlecke et al. (1980) liefert

$$k = (2.719 \pm 0.331) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

die Berechnung nach den in C.IV. diskutierten Defekterzeugungsmodellen (Gleichungen (14) und (22) ergibt

$k = 2.754 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Daraus wird gefolgert, daß die be-



Figur 72: Änderung der elektronischen spezifischen Wärme γ von Nb_3Al , normiert auf $\gamma_0 = 32 \text{ mJ/K}^2 \text{ Mol}$ "idealer" Proben in Abhängigkeit von der A-Gitterplatzbesetzung. Eingezeichnet ist das Ergebnis der Genfer Messungen der spezifischen Wärme an A15-Verbindungen (siehe Text).

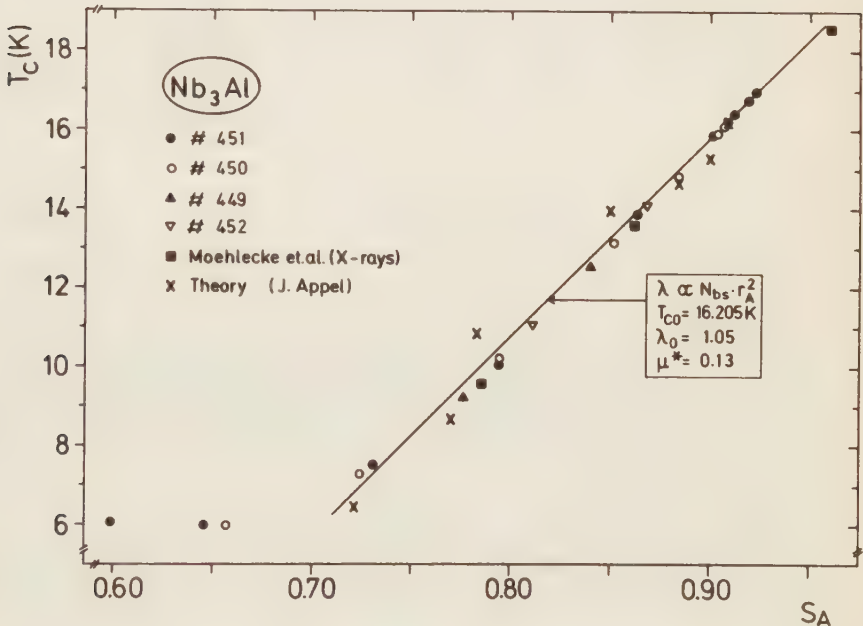
rechneten k -Werte in Tabelle 8 die relative Änderung S/S_0 nach (21) auch für die anderen untersuchten A15-Verbindungen gut wiedergeben.

Figur 72 zeigt die Änderung der elektronischen spezifischen Wärme γ , normiert auf $\gamma_0 = 32 \text{ mJ}/(\text{Mol K}^2)$ von "idealen" Nb_3Al -Proben (vgl. E.II.3.a), in Abhängigkeit von der Besetzungszahl der A-Plätze r_A . Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Genfer Messungen der spezifischen Wärme an abgeschreckten und zusammensetzungsbedingt fehlgeordneten V_3Au , V_3Ga , Nb_3Pt , Nb_3Al und Nb_3Sn und hat folgende funktionale Form (Flükiger et al., 1978):

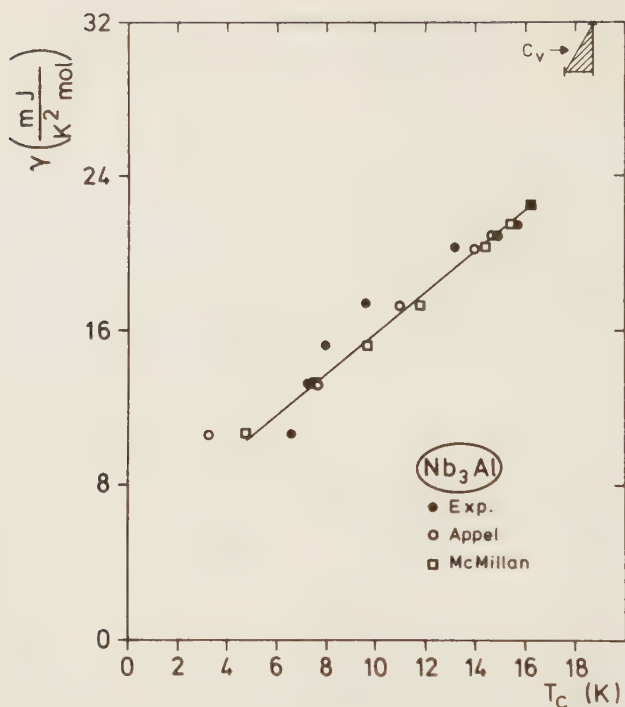
$$\frac{\gamma(r_A)}{\gamma_0} = -0.05 + \frac{0.229}{4.214 - 4 r_A}$$

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

Figur 73 zeigt T_C in Abhängigkeit vom Fernordnungsparameter S_A . Eingezeichnet sind sowohl die experimentell bestimmten S_A -Werte von Moehlecke et al. (1980), als auch die nach der Appel-Theorie ($\lambda \propto r_A^2 N_{bs}(E_F)$) berechneten $T_C(S_A)$. Bei dieser Berechnung wurden die mit (84) aus γ bestimmten $\lambda(r_A)$ -



Figur 73: Änderung von T_C von Nb₃Al mit dem Fernordnungs-grad S_A . Zum Vergleich sind die von Moehlecke et al. (1980) experimentell bestimmten Fernordnungs- parameter eingezeichnet, sowie die aus den γ -Werten über die Appel-Theorie mit Hilfe der McMillan-Glei- chung bestimmten $T_C(S_A)$ -Werte mit durchgezogener Ausgleichsgerade.



Figur 74: Korrelation γ - T_C in Nb_3Al im Vergleich mit den nach den Annahmen $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ (McMillan) und $\lambda \propto r_A^2 N_{bs}(E_F)$ (Appel) aus γ berechneten T_C -Werten. Die Ergebnisse aus Wärmekapazitätsmessungen (C_V) für ungeschädigte Proben sind angegeben.

Werte in die McMillan-Gleichung eingesetzt, die in Figur 73 eingezeichnete Gerade wurde durch Ausgleichsrechnung bestimmt.

Die Startwerte der McMillan-Gleichung sind die gleichen wie in E.II.3.a. diskutiert.

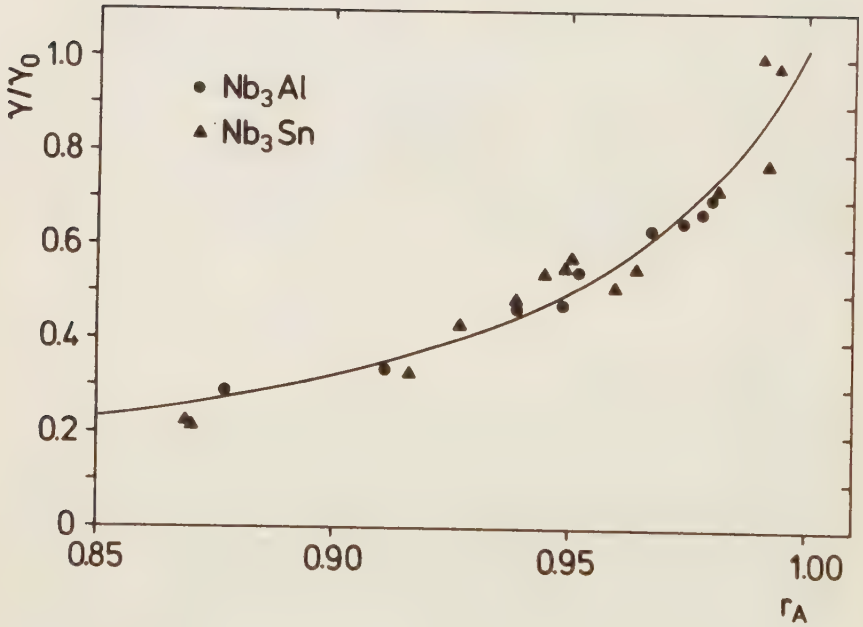
Die Korrelation γ - T_C und die aus den γ -Werten mit den Annahmen $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ und $\lambda \propto r_A^2 N_{bs}(E_F)$ (Appel-Theorie) berechneten T_C -Werte sind in Figur 74 aufgetragen. Aus beiden Annahmen kann aus der abgeschätzten bestrahlungsinduzierten Änderung der Bandstrukturzustandsdichte $N_{bs}(E_F)$ an der Fermikante die Größe und der Verlauf der T_C -Änderung berechnet werden unter Verwendung von realistischen λ , μ^* und $\langle \omega \rangle$ (bzw. θ_D).

Wie die Figur zeigt, könnte eine Extrapolation der $\gamma(T_C)$ -Werte $\lesssim 10$ K das Ergebnis aus Wärmekapazitätsmessungen (C_V) von ungeschädigten Proben reproduzieren. Für die bei dieser Betrachtungsweise zu niedrigen $\gamma(T_C)$ -Werte bei hohem T_C könnte die resistive T_C -Meßmethode verantwortlich sein. Wenn nämlich aufgrund des metastabilen Charakters der A15-Phase von Nb_3Al ein gewisser Volumenanteil einer Phase mit niedrigem T_C (und somit niedrigerer Zustandsdichte) in der Probe vorhanden ist, wird die T_C -Messung nur wenig, die γ -Bestimmung aber wegen der Verwendung der integralen Größe $\mathcal{S}$ stärker verfälscht. Gegen diese Deutung sprechen aber sowohl die Übereinstimmung der aus γ berechneten T_C -Werte, die die Korrelation $\gamma-T_C$ in Größe und Verlauf richtig wiedergeben, mit den Meßwerten, als auch die Übereinstimmung der Korrelation von γ/γ_0 mit dem Grad der atomaren Ordnung aus Figur 72 mit den Genfer Wärmekapazitätsdaten.

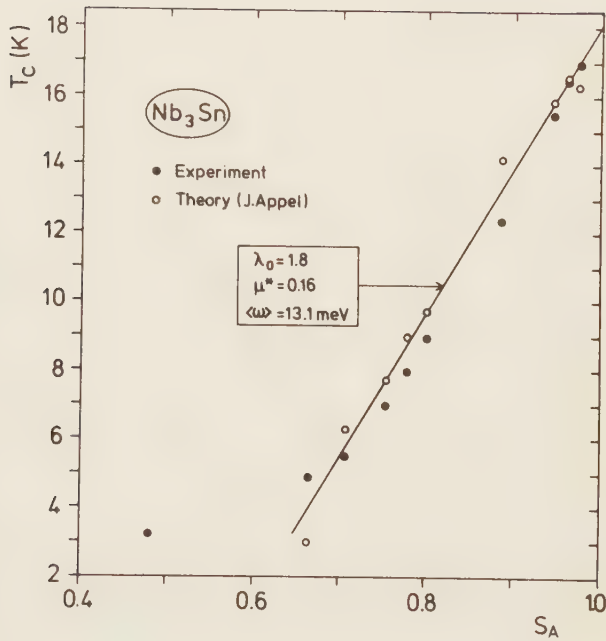
2. Nb_3Sn

Für Nb_3Sn wurde zunächst über die Aronin-Formel (21) unter Verwendung von k aus Tabelle 8 eine Beziehung $T_C(\phi) \leftrightarrow S/S_0$ hergestellt, S_0 wurde aus der Annahme $S_0 = S(T_C = 18.0 \text{ K}) = 1.0$ bestimmt. Aus den S -Werten wurde r_A berechnet und aus dem Fit der gemessenen $\gamma(r_A)$ wurde dann $\gamma_0 = \gamma(r_A = 1) = 54 \text{ mJ/Mol K}^2$ gewonnen. Figur 75 ist die um die Werte für Nb_3Sn erweiterte Figur 72, die Korrelation $\gamma/\gamma_0 - r_A$. Verwendet man zur Bestimmung von S_A bzw. r_A die von Burbank et al. (1979) angegebenen Werte $T_C(S)$, so erhält man unsinnige Ergebnisse. Die Werte von Burbank et al. (1979) sind inkonsistent und im Widerspruch zu anderen Bestrahlungsdaten.

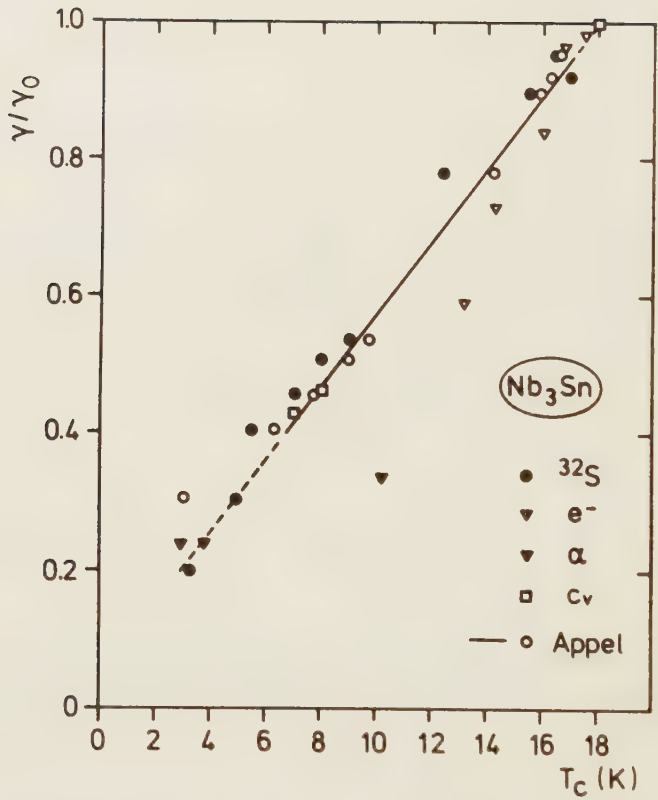
Figur 76 zeigt T_C in Abhängigkeit von S_A mit den aus der Appel-Theorie berechneten Werten. Für λ_0 , μ^* und $\langle \omega \rangle$ wurden die Tunneldaten von Wolf et al. (1980) verwendet. Die T_C -Änderung bei Bestrahlung fast bis zum Erreichen des Sättigungswertes kann allein auf die Änderung der elektronischen Zustandsdichte mit abnehmender atomarer Ordnung zurückgeführt werden.



Figur 75: Änderung der spezifischen Wärme Y/Y_0 für Nb_3Al und Nb_3Sn in Abhängigkeit von der atomaren Ordnung repräsentiert durch den A-Platzbesetzungsparameter r_A .



Figur 76: Änderung von T_C von Nb₃Sn mit dem Fernordnungsparameter S_A . Die offenen Symbole wurden aus der Änderung der elektronischen spezifischen Wärme mit dem atomaren Ordnungsgrad berechnet unter Verwendung der Tunneldaten von Wolf et al. (1980).

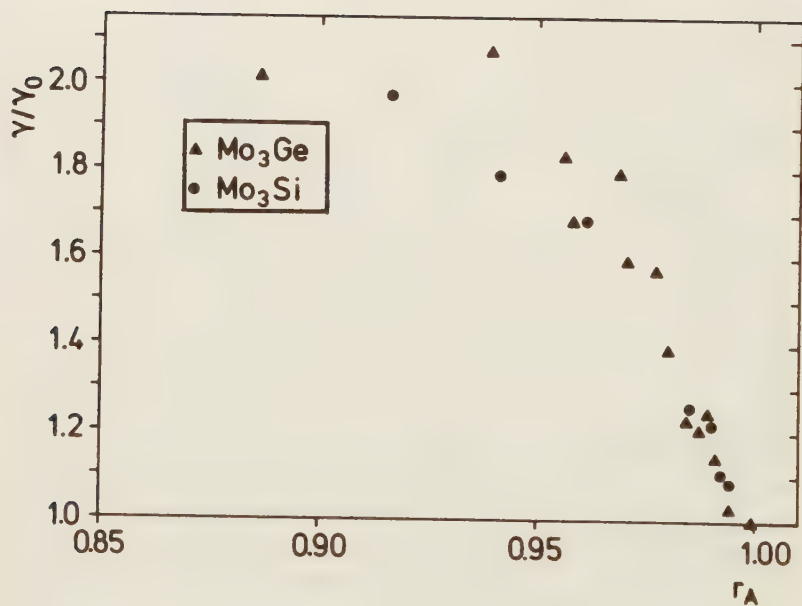


Figur 77: Vergleich der Korrelation $Y/Y_0 - T_C$ in Nb_3Sn mit Literaturwerten.
(C_V : Junod et al., 1978; Vieland und Wicklund, 1968; e^- und α : Ghosh et al., 1978).

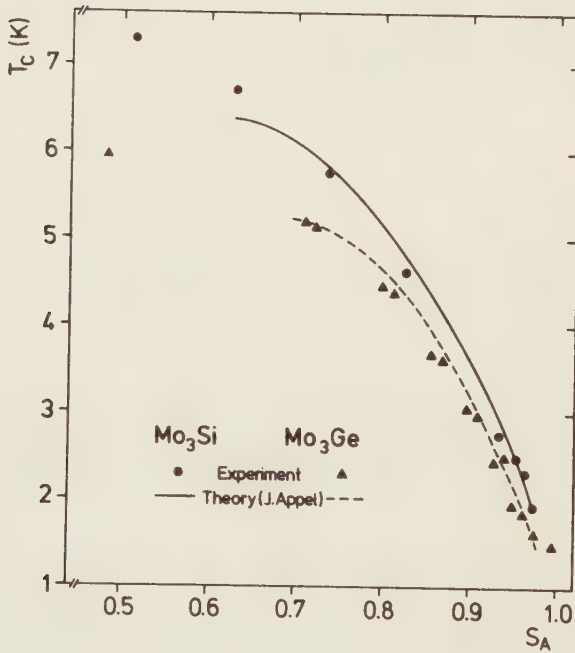
In Figur 77 wird die γ/γ_0 - T_C -Korrelation mit Literaturdaten verglichen. Die Wärmekapazitätsdaten stammen von Junod et al. (1978) und Vieland und Wicklund (1968), die Daten der Elektronen- und α -Bestrahlung von Ghosh et al. (1978). Die in diesem Experiment bestimmte γ/γ_0 - T_C -Korrelation ist in sehr guter Übereinstimmung mit Wärmekapazitätsmessungen, die Ergebnisse der Elektronen- und α -Bestrahlung weichen davon ab.

3. Mo₃Ge und Mo₃Si

Für Mo₃Ge und Mo₃Si gibt es in der Literatur keine Bestimmung von S. Die Änderung von T_C mit S/S_0 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis wurde mit (21) und k aus Tabelle 8 berechnet. Um r_A bzw. S zu erhalten, wurde angenommen, daß in Mo₃Ge und Mo₃Si T_C ($S = 1$) = 1.45 K ist, γ_0 wurde jeweils über Least-Squares-Fits der Korrelationen γ - T_C ermittelt und die Probenzusammensetzung wurde nach Lam und Cohen (1981) aus den gemessenen Gitterkonstanten berechnet (Mo₃Ge: $a_0 = 4.940 \text{ \AA} \hat{=} \text{Mo}_{.78\text{Ge}.22}$; $a_0 = 4.937 \text{ \AA} \hat{=} \text{Mo}_{.77\text{Ge}.23}$; Mo₃Si: $a_0 = 4.890 \text{ \AA} \hat{=} \beta = 0.226$). Die Änderung von γ mit r_A wird in Figur 78 gezeigt. Umgekehrt wie bei den Hoch- T_C -A15-Verbindungen steigt die Zustandsdichte mit abnehmendem Ordnungsgrad. Aus der Zunahme von γ/γ_0 läßt sich die Zunahme von T_C berechnen (Figur 79) und gibt über einen weiteren Bereich eine gute Beschreibung der experimentellen Daten. Anders als mit der Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ werden mit der Annahme $\lambda \propto r_A^2 N_{bs}(E_F)$ keine pathologischen Werte für λ , μ^* und $\langle \omega \rangle$ benötigt. Für die beiden Kurven in Figur 79 wurden bei Mo₃Ge $\lambda_0 = 0.45$, $T_{CO} = 1.45 \text{ K}$, $\mu^* = 0.16$, $\langle \omega \rangle = 26.7 \text{ meV}$ ($\theta_D = 374 \text{ K}$) und bei Mo₃Si $\lambda_0 = 0.46$, $T_{CO} = 1.45 \text{ K}$, $\mu^* = 0.12$, $\langle \omega \rangle = 21.5 \text{ meV}$ ($\theta_D = 302 \text{ K}$) benutzt. Sowohl in den Hoch- T_C -A15-Verbindungen Nb₃Al und Nb₃Sn, als auch in den Niedrig- T_C -Verbindungen Mo₃Ge und Mo₃Si aus dem Matthias-Tal lassen sich die bestrahlungsinduzierten T_C -Änderungen auf die Änderungen der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante mit abnehmendem Fernordnungsgrad zurückführen. In



Figur 78: Korrelation $\gamma/\gamma_0 - r_A$ für Mo₃Ge und Mo₃Si. Die Abschätzung von r_A erfolgt mit der im Text beschriebenen Annahme.

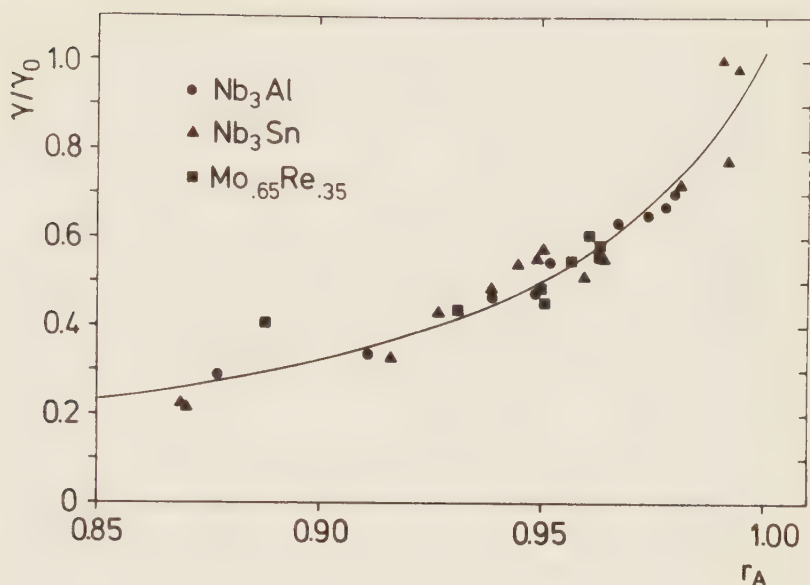


Figur 79: Aus der Zunahme der Zustandsdichte an der Fermi-kante mit abnehmender atomarer Ordnung berechnete T_C -Zunahme von Mo_3Ge und Mo_3Si im Vergleich mit den experimentellen Werten.

allen Verbindungen ist die Korrelation T_C - S_A für $S_A \gtrsim 0.75$ etwa linear. Wenn der Ordnungsparameter zu niedrig wird, nimmt die Wechselwirkung der d-Elektronen aufgrund der Fehlbesetzung der Gitterplätze zwischen kubischen Gitterplätzen und Kettenplätzen zu und die spezifischen Merkmale der elektronischen Struktur der typischen A15-Verbindungen verschwinden. Höhere Bestrahlungsdosen erniedrigen dann zwar weiterhin den Ordnungsparameter der Probe, ändern aber die Elektronenstruktur kaum mehr und die Existenz eines Sättigungswertes der T_C -Änderung ist unmittelbar einzusehen (vgl. auch B.IV. letzter Absatz).

4. Mo.₆₅Re.₃₅

Aus der obigen Argumentation folgt für atypische A15-Verbindungen sofort die geringe Sensitivität auf Fehlordnung. In den meisten ÜM-ÜM-Systemen sind die Proben mit höchstem T_C und e/a in der Nähe von 6.4 wegen der Abweichung von der A_3B -Zusammensetzung stark fehlgeordnet. Bestrahlung führt dann nur zu einer statistischen Umordnung, die die elektronische Struktur im wesentlichen unbeeinflusst läßt. Wie bereits in E.II.3.d. dargestellt wurde, geht die Änderung von $N_{bs}(E_F)$ mit einer Erhöhung von $\lambda/N_{bs}(E_F)$ einher. Modelle, die nur die Änderung der elektronischen Eigenschaften betrachten, können daher nicht angewendet werden, außerdem ist die Voraussetzung der Appel-Theorie, das lineare Kettenmodell, in atypischen A15-Verbindungen nicht gegeben. Trotzdem wurde versucht, die Ordnungsparameter abzuschätzen. Wegen des Mangels an Literaturdaten wurde angenommen, daß die bisher höchste berichtete Sprungtemperatur $T_C \approx 15$ K der vollständig geordneten Verbindung Mo.₆₅Re.₃₅ entspricht, d.h. $r_A(T_C = 15 \text{ K}) = 1.0$. Aus der T_C - γ -Korrelation läßt sich dann die elektronische spezifische Wärme $\gamma_0 = 26.2 \text{ mJ/K}^2 \text{ Mol}$ für Mo.₆₅Re.₃₅ mit 15 K berechnen und man erhält die Korrelation $\gamma/\gamma_0 = r_A$, die in Figur 80 im Vergleich zu Nb_3Al , Nb_3Sn und den Genfer Wärmekapazitätswerten dargestellt ist. Das Ergebnis überrascht, denn auch Mo.₆₅Re.₃₅ folgt dem Ver-

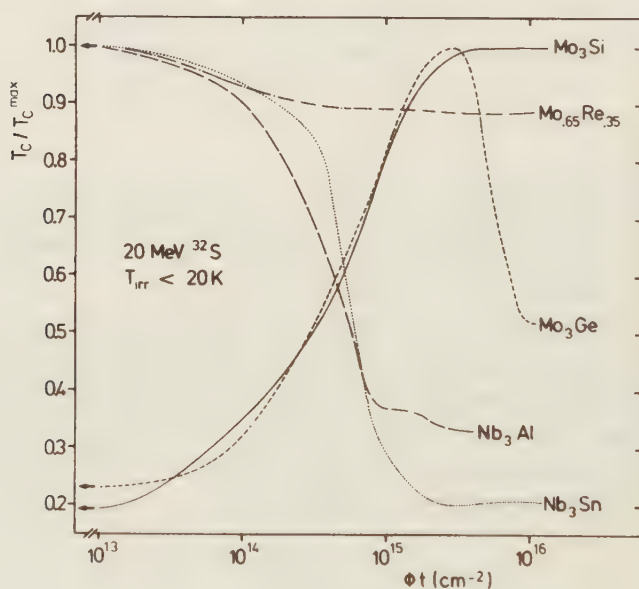


Figur 80: γ/γ_0 in Abhängigkeit von der atomaren Ordnung in Nb_3Al , Nb_3Sn und $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ im Vergleich mit den Genfer Wärmekapazitätsmessungen (durchgezogene Linie).

halten der anderen Hoch- T_c -A15-Verbindungen. Aufgrund der starken Annahmen über r_A und γ_0 sollte das Resultat nicht überbewertet werden, doch kann es als weitere experimentelle Bestätigung dafür angesehen werden, daß auch in atypischen A15-Verbindungen die kritische Temperatur mit wachsendem Ordnungsgrad ansteigt (Flükiger et al., 1974).

G. Folgerungen aus den Ergebnissen im Hinblick auf universelles Defektverhalten

Alle typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen zeigen bei Bestrahlung eine starke Abnahme von T_C mit der Bestrahlungsdosis bis zu einem Sättigungswert zwischen 1.5 K und 6 K. Die Dosisskala der Absenkung ist für alle Verbindungen etwa gleich (Figur 5) in reduzierter Auftragung T_C/T_{C0} erhält man eine universelle Kurve für die Dosisabhängigkeit (z.B. Sweedler et al., 1974, 1978). In Figur 81 wurde die T_C -Änderung auf den Maximalwert von T_C während des Experiments $T_C^{\max}$ normiert. Die Bestrahlungsdosis wurde mit den in Tabelle 8



Figur 81: T_C normiert auf den Maximalwert während des Experiments als Funktion der Bestrahlungsdosis. In der Dosisachse ist die targetspezifische Schädigungseffektivität des Projektils berücksichtigt.

berechneten Schädigungseffektivitäten n_t auf Nb_3Sn normiert. Diese Auftragung verdeutlicht, daß eine universelle Korrelation auch für die Niedrig- T_C -A15-Verbindungen Mo_3Ge und Mo_3Si gilt, mit etwa vergleichbarer relativer T_C -Änderung T_C/T_C^{max} . Für die atypische Verbindung $Mo_{.65}Re_{.35}$ ist die Dosisabhängigkeit vergleichbar, nicht aber die Größe des Effekts.

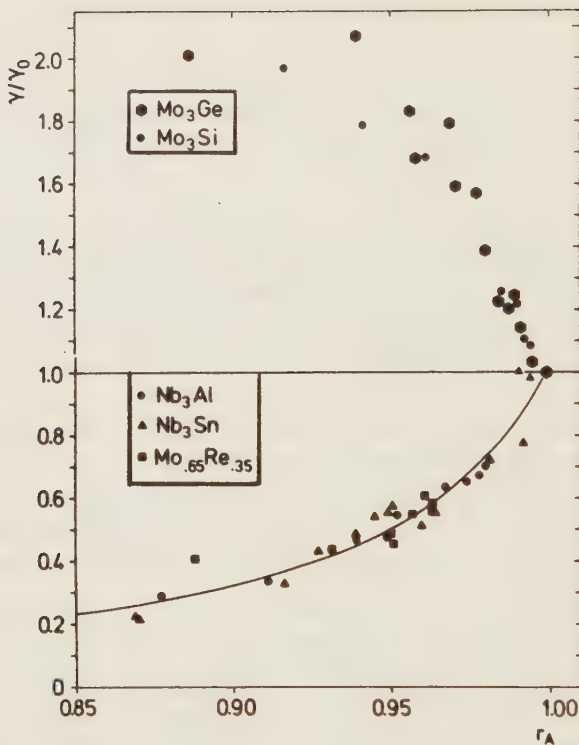
Sowohl für typische Hoch- T_C -A15-Verbindungen, als auch für die Niedrig- T_C -A15-Verbindungen lassen sich die Bestrahlungseffekte auf T_C im Konzept der Lebensdauererbreiterung elektronischer Zustände deuten und die Appel-Theorie liefert in Verbindung mit der Theorie stark koppelnder Supraleiter von McMillan eine in Größe und Verlauf richtige Vorhersage der T_C -Änderung aus der berechneten Zustandsdichteänderung mit realistischen Eingangsparametern λ , μ^* und $\langle \omega \rangle$. Für die atypische A15-Verbindung wurde eine Änderung von λ/N_{bs} bei Bestrahlung festgestellt, die Zustandsdichteänderung kann nicht mit der nur geringen T_C -Änderung korreliert werden.

Trotzdem scheint für typische und atypische Hoch- T_C -A15-Verbindungen eine universelle Korrelation der elektronischen Eigenschaften mit der atomaren Ordnung zu existieren (Figur 82).

Die Sättigungswerte von $\mathcal{G}$ nach Bestrahlung, bzw. die $\mathcal{G}_{max}$ der Shuntingformel, sind für typische Hoch- und Niedrig- T_C -A15-Verbindungen etwa gleich (130 - 150) $\mu\Omega_{cm}$, für die atypische Verbindung $Mo_{.65}Re_{.35}$ aber wesentlich höher (204 $\mu\Omega_{cm}$).

Im Gegensatz zu Flükiger et al. (1973, 1974), der Mo_3Si und Mo_3Ge unter die atypischen A15-Verbindungen einreicht, zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, daß die Mattias-Tal-Supraleiter typische ($\bar{UM}$ - $N\bar{UM}$) A15-Verbindungen sind, die ein den typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen gegenüber invertiertes Verhalten von $N_{bs}(E_F)$ und T_C (insbesondere Mo_3Si) bei Gitterfehlordnung aufweisen.

Universelles Defektverhalten gilt somit für A15-Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und Nichtübergangsmetallen im Hinblick auf



Figur 82: Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften (γ/γ_0) von A15-Verbindungen von der atomaren Ordnung. Es scheint eine universelle Korrelation für typische und atypische Hoch- T_C -A15-Verbindungen zu existieren.

- die Existenz eines Sättigungswertes für T_C
- $\rho_{\max} \approx (130 \pm 20) \mu\Omega\text{cm}$
- die Korrelation zwischen T_C und $N_{bs}(E_F)$, zumindest in so fern, als die Änderungen von $N_{bs}(E_F)$ unter Berücksichtigung der Änderungen der atomaren Ordnung die Größe der T_C -Änderung in etwa richtig wiedergeben.

Universelles Defektverhalten gilt nicht in Bezug auf eine Korrelation zwischen T_C -Änderung und Gitterparameteränderung, wie sie von Noollandi und Testardi (1977) vorgeschlagen wurde, was leicht anhand der Daten von Nb_3Ge H_x von Lanford et al. (1978) oder den Gitterparameterdaten von Mo_3Ge und Mo_3Si dieser Arbeit nachgeprüft werden kann.

Über den "Typ" des Defekts in A15-Verbindungen gibt es verschiedene Vorstellungen. Im allgemeinen werden Antistrukturdefekte (anti-site disorder) als Hauptdefekttyp in A15-Verbindungen angesehen (Sweedler et al., 1974; Sweedler und Cox, 1975; Dew-Hughes, 1980), doch werden auch statische Verlagerungen (Meyer und Seeber, 1977; Testardi et al., 1977a; Meyer, 1978), die man bei Channeling-Untersuchungen findet und die Existenz hochgestörter Bereiche von $20 \text{ \AA} - 60 \text{ \AA}$ in einer geordneten Matrix (Karkin et al., 1976; Pande, 1977, 1978, 1980) genannt. Anti-site-disorder allein kann die Bestrahlungseffekte nicht erklären, da immer eine Zunahme des Gitterparameters beobachtet wird (Poate et al., 1976). Eine Abschätzung des reinen Platztauscheffekts liefert, wenn die, aufgrund der experimentellen Ergebnisse am Nb-Pt-System (Moehlecke et al., 1977), von Lam und Cohen (1981) angegebene Formel zur Berechnung von a_0 , mit Hilfe der effektiven Atomvolumen, benutzt wird, daß a_0 , mit Ausnahme von Cr_3X -Verbindungen, immer abnehmen sollte. Die Volumenzunahme kann durch Frenkeldefekte oder statische Verlagerung ("buckling of chains", "zig-zagging") verursacht sein, für deren Existenz neben den Channeling-Resultaten auch elektronische Gründe (Weber, 1981) angeführt werden können.

Experimentelle Ergebnisse sowohl an zusammensetzungs- als auch bestrahlungsbedingt fehlgeordneten A15-Verbindungen zeigen, daß jede Störung der atomaren Ordnung auf den Gitterplätzen, d.h. der A-Kettenintegrität, eine Änderung der elektronischen und damit der Supraleitungseigenschaften bewirkt. Die Figuren 80 und 82 zeigen insbesondere, daß sich auch in Verbindungen mit Übergangsmetallatomen (d-Elektronen) auf A- und B-Plätzen (atypische A15-Verbindungen) die atomare Ordnung in den elektronischen Eigenschaften wider-

spiegelt. Nimmt bei großer Abnahme des Fernordnungsgrades die Wechselwirkung der d-Elektronen eines Kettenatoms mit den d-Elektronen von Atomen auf kubischen Plätzen oder in anderen Ketten stark zu, so ändert weitere Fehlordnung die elektronische Struktur der gestörten Verbindung kaum mehr. T_c wird dann von der atomaren Nahordnung bestimmt und sowohl die Existenz eines T_c -Sättigungswertes bei Bestrahlung, als auch die geringe T_c -Abhängigkeit von der Gitterstruktur in atypischen A15 -Verbindungen sind verständlich.

H. Zusammenfassung

Nach einer kurzen Einführung in die Problematik, die die starke Abhängigkeit der A15-Eigenschaften vom atomaren Ordnungsgrad umreißt und die Möglichkeit aufzeigt, mittels Teilchenbestrahlung Gitterfehlordnung und somit eine Variation der Eigenschaften herbeizuführen, werden anhand des Matthias-Plots die A15-Supraleiter klassifiziert und ihre für die Diskussion der Meßdaten relevanten Eigenschaften vorgestellt.

Anschließend werden die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke der Proben und ihrer Zusammensetzung mittels Rutherfordstreuung mit Schwerionen, zur Widerstands- und Temperaturmessung und zur Messung der Steigung des kritischen Feldes bei T_C beschrieben. Nach einem Überblick über die Probenmaterialien und ihre Herstellung sind jeweils einige Eigenschaften der untersuchten Proben angegeben und es folgt eine Beschreibung der Tieftemperaturbestrahlung, insbesondere wird die Defektproduktion der verwendeten Schwerionen im Rahmen von Strahlenschädigungsmodellen quantitativ diskutiert, der Bragg-Williams-Fernordnungsparameter S bzw. die A-Platzbesetzungswahrscheinlichkeit r_A definiert und mit der Bestrahlungsdosis korreliert.

Die Effekte der Bestrahlung mit Schwerionen bei Temperaturen $\lesssim 20$ K, ohne Implantation der Projektile, auf die kritische Temperatur T_C und den spezifischen Restwiderstand ρ lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei Bestrahlung der typischen (Übergangsmetall-Nichtübergangsmetall) Hoch- T_C -A15-Supraleiter Nb_3Al ($e/a = 4.50$) und Nb_3Sn ($e/a = 4.75$) nimmt T_C um 67 % - 81 % ab und erreicht einen Sättigungswert der T_C -Absenkung bei ≈ 5.5 K bzw. 3.26 K. Der Widerstand oberhalb T_C nimmt stark zu (auf 115 - 140 $\mu\Omega cm$), wobei der Widerstand bei Raumtemperatur nahezu unverändert bleibt, der temperaturabhängige Anteil also abnimmt. In Nb_3Sn findet man im Bereich der T_C -Sättigung negative Temperaturkoeffizienten in $\rho(T)$.

- In den Niedrig- T_C -A15-Verbindungen Mo_3Ge und Mo_3Si mit $e/a = 5.50$ steigt T_C bei Bestrahlung bis zu einer Dosis $\Phi \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ auf $\approx 6.5 \text{ K}$ an, bei der in den typischen Hoch- T_C -A15-Verbindungen die Sättigung der T_C -Absenkung beobachtet wird. Bei höherer Dosis steigt T_C von Mo_3Si weiter an und erreicht einen Sättigungswert bei 7.7 K ; die Proben sind dann röntgenamorph. T_C von Mo_3Ge durchläuft ein Maximum bei 6.5 K und sinkt dann bis $\approx 3.5 \text{ K}$ ab, ohne daß Amorphisierung der Proben beobachtet wird. ρ steigt bei Bestrahlung auf etwa die gleichen Endwerte an ($125 - 150 \mu\Omega\text{cm}$), in Mo_3Si beobachtet man negativen Temperaturverlauf in den hochgeschädigten Proben. Der Gitterparameter steigt stärker an ($\Delta a_0/a_0 \lesssim 1.25 \%$) als in den Hoch- T_C -A15-Verbindungen ($\lesssim 1.0 \%$).
- Bei Bestrahlung der atypischen (Übergangsmetall-Übergangsmetall) A15-Verbindung $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ zeigt T_C nur eine vergleichsweise geringe Sensitivität, die Absenkung beträgt nur 11.7% . Der Widerstand nimmt bei Bestrahlung ebenfalls stark zu, jedoch nur auf $\lesssim 70 \mu\Omega\text{cm}$ und es treten keine negativen Temperaturkoeffizienten auf.
- In allen Materialien läßt sich der Verlauf von $\rho(T)$ mit der empirischen Formel von Woodard und Cody gut beschreiben. Dabei nimmt die charakteristische Temperatur T_0 im Exponenten in Nb_3Al , Nb_3Sn und $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ mit Bestrahlung zu, ist aber in Mo_3Si und Mo_3Ge unverändert. In Nb_3Al und Nb_3Sn ist die Abnahme des Koeffizienten d_{exp} des Exponentialterms vergleichbar, in den anderen Materialien ist keine signifikante Korrelation mit der ρ -Zunahme festzustellen.
- Bei Temperaturen $\lesssim 50 \text{ K}$ steigt ρ in Nb_3Sn und Nb_3Al proportional zu T^2 , in $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ proportional zu T^3 und in Mo_3Ge und Mo_3Si proportional zu T^5 . Dabei scheint in Mo_3Ge und Mo_3Si für den Bereich kleiner Schädigungen die Matthiessche Regel zu gelten. Die "Stärke" A_2 des zu T^2 proportionalen Widerstandsanteils nimmt in Nb_3Al und Nb_3Sn mit Bestrahlung etwa linear ab, die T^2 -Abhängigkeit kann mit keiner der existierenden Theorien befriedigend erklärt

werden, T^3 -Abhängigkeit wird von Interbandstreuemodellen vorhergesagt und T^5 -Abhängigkeit ist "ideales" Bloch-Boltzmann-Grüneisen-Verhalten.

- Das Widerstandsverhalten bei hohen Temperaturen kann mit Hilfe der "Shunting-Formel" als Parallelschaltung eines idealen Bloch-Boltzmann-Widerstands mit einem temperatur-unabhängigen Sättigungswiderstand $\varrho_{\max}$, der sich als unabhängig von der Defektkonzentration erweist, beschrieben werden. Die physikalische Begründung liefert die Mottsche Annahme der Existenz einer minimalen metallischen Leitfähigkeit und das Auftreten eines nichtklassischen Kanals der Elektron-Phonon-Intrabandstreuung (Chakraborty und Allen, 1979). $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ unterscheidet sich bei $\varrho_{\max}$ stark von den anderen untersuchten Materialien.
- Aus der phänomenologischen GLAG-Theorie der Supraleitung kann über ϱ und die Steigung des oberen kritischen Feldes bei T_C die Änderung der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ abgeschätzt und mit der T_C -Änderung korreliert werden. In Nb_3Al , Nb_3Sn , Mo_3Ge , Mo_3Si (bis die Proben amorph werden) und $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ steigt $N(E_F)$ mit steigendem und fällt mit fallendem T_C . Die korrelierten T_C - und Zustandsdichteänderungen können mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen (Lage von E_F in Bezug auf Peaks in der Zustandsdichte) im Modell der Lebensdauerverbreiterung elektronischer Zustände aufgrund der Gitterfehlordnung konsistent gedeutet werden. Mit der Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ wird in Nb_3Al und Nb_3Sn die Änderung von T_C auf eine Änderung der Bandstrukturzustandsdichte $N_{bs}(E_F)$ quantitativ zurückgeführt.
- Wird zusätzlich zur Änderung von $N_{bs}(E_F)$ die Änderung der atomaren Gitterfernordnung berücksichtigt, so liefert die auf linearen Kettenmodellen basierende Theorie von J. Appel (1976) eine Beschreibung der Bestrahlungseffekte auf T_C aller untersuchten Übergangsmetall-Nichtübergangsmetall-A15-Verbindungen. Mo_3Ge und Mo_3Si sind deshalb als typische A15-Verbindungen anzusehen, wobei Mo_3Si im Vergleich zum Verhalten der Hoch- T_C -Verbindung Nb_3Sn bei Bestrahlung

eine invertierte T_C -Änderung mit der Dosis zeigt. In der atypischen A15-Verbindung $\text{Mo}_{.65}\text{Re}_{.35}$ wird bei realistischen Annahmen über das Phononenspektrum ($\langle\omega\rangle$ oder θ_D) und die Kopplungsstärke λ die T_C -Änderung sehr stark überbestimmt. Die Annahme eines linearen Kettenmodells ist hier nicht gerechtfertigt, der Einfluß der atomaren Ordnung auf T_C ist jedoch offensichtlich.

- Im Bereich großer Schädigung verändert sich die elektronische Struktur der Verbindung. Die Integrität der A-Ketten wird mehr und mehr zerstört, so daß auch eine Übergangsmetall-Nichtübergangsmetall-A15-Verbindung nicht mehr als "typisch" angesehen werden kann. Sowohl die Existenz eines Sättigungswertes der T_C -Änderung in allen A15, als auch die geringe Sensitivität der atypischen A15-Verbindungen auf Fehlordnung und ihre geringe T_C -Abhängigkeit von der Gitterstruktur können daher unmittelbar eingesehen werden. In durch Bestrahlung extrem fehlgeordneten Proben wird T_C von der atomaren Nahordnung bestimmt, was aber nicht bedeutet, daß T_C in bestrahlten und hochgestört präparierten (z.B. durch kalte Kondensation) Proben übereinstimmen muß.

Ausblickend bleibt festzustellen, daß jede Störung der atomaren Gitterordnung in einer Änderung der Eigenschaften der A15-Verbindung resultiert. Die Verwendung der Appel-Theorie in dieser Arbeit bietet zum einen den Vorteil, daß die Änderung des, zumindest für einige A15-Verbindungen bekannten, Elektron-Phonon-Kopplungsparameters λ als Funktion der Gitterordnung aus den (indirekt) beobachteten Änderungen der elektronischen spezifischen Wärme γ abgeschätzt werden und damit sowohl für die Hoch-, als auch Niedrig- T_C -Verbindungen anwendbar ist, zum andern ist in theoretischen Arbeiten gezeigt worden, daß auch bei Berücksichtigung physikalisch realistischerer dreidimensionaler Wechselwirkungen zwischen den Ketten die wesentlichen Eigenschaften der linearen Kettenmodelle erhalten bleiben. Wie die Störung der Kettenintegrität im einzelnen erfolgt, ob durch Variation der Zusammensetzung oder Fehlordnung durch Bestrahlung, erscheint irrelevant, was der Vergleich mit Wärmekapazitätsmessungen zeigt.

Bestrahlungsexperimente bieten jedoch den Vorteil, daß eine Änderung des atomaren Ordnungsgrades über einen großen Bereich möglich ist, ohne die Zusammensetzung der Probe zu verändern. Durch Messung möglichst vieler Parameter an ein und derselben Probe als Funktion der Bestrahlungsdosis, können Fremdeffekte ausgeschlossen werden, die entstehen, wenn jeder Ordnungszustand von einer individuellen Probe repräsentiert wird. Die Teilchenbestrahlung kann demnach als "präparative Methode" verstanden werden.

I. Literaturverzeichnis

- Adrian, H. (1978), G. Ischenko, M. Lehmann, P. Müller,
H. Braun, G. Linker, J. Less Common Metals 62, 99
- Aleksandrov, A.S. (1979), V.F. Elesin, M.P. Kazeko,
Sov. Phys. Solid State 21 (7), 1181
- Allen, P.B. (1975), R.C. Dynes, Phys. Rev. B12, 905
- Allen, P.B. (1976), J.C.K. Hui, W.E. Pickett, C.M. Varma,
Z. Fisk, Solid State Commun. 18, 1157
- Allen, P.B. (1978), W.E. Pickett, K.M. Ho, M.L. Cohen,
Phys. Rev. Lett. 40, 1532
- Allen, P.B. (1978), Phys. Rev. B17, 3725
- Allen, P.B. (1978a), Phys. Rev. B18, 5217
- Allen, P.B. (1980), Superconductivity in d- and f-Band Metals,
H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Plenum, New York, S. 291
- Allen, P.B. (1980a), Inst. Phys. Conf. Ser. No. 55, 425
- Appel, J. (1971), W. Kohn, Phys. Rev. B4, 2162
- Appel, J. (1976), Phys. Rev. B13, 3203
- Aronin, L.R. (1954), J. Appl. Phys. 25, 344
- Bader, S.D. (1976), F.Y. Fradin, Superconductivity in d-
and f-Band Metals, D.H. Douglass (Hg.), Plenum, New York,
S. 567
- Bauer, H. (1975), E.J. Saur, D.G. Schweitzer, J. Low Temp.
Phys. 19, 171
- Besslein, B. (1975), G. Ischenko, S. Klaumünzer, P. Müller,
H. Neumüller, K. Schmelz, H. Adrian, Phys. Lett. 53A, 49
- Besslein, B. (1976), Dissertation, Physikalisches Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
- Besslein, B. (1976), G. Ischenko, Solid State Commun. 19, 867
- Bieger, J. (1978), Diplomarbeit, Physikalisches Institut der
Universität Erlangen-Nürnberg
- Bieger, J. (1980), G. Saemann-Ischenko, H. Adrian, M. Lehmann,
P. Müller, L. Söldner, E.L. Haase, C.C. Tsuei, Liquid and
Amorphous Metals, E. Lüscher, H. Coufal (Hg.), Sijthoff &
Noordhoff, Alphen aan den Rijn, S. 665
- Bieger, J. (1980a), H. Adrian, P. Müller, G. Saemann-Ischenko,
E.L. Haase, Solid. State Commun. 36, 979

- Blaugher, R.D. (1969), R.E. Hein, J.E. Cox, R.M. Waterstrat,
J. Low Temp. Phys. 1, 539
- Bongi, G.H. (1976), J. Phys. F6, 1535
- Bragg, W.L. (1934), E.J. Williams, Proc. Roy. Soc. (London)
A45, 699
- Brown, B.S. (1977), J.W. Hafstrom, T.E. Klippert,
J. Appl. Phys. 48, 1759
- Brown, B.S. (1978), R.C. Birtcher, R.T. Kampwirth,
T.H. Blewitt, J. Nucl. Mater. 72, 76
- Brückner, V. (1979), Diplomarbeit, Physikalisches Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
- Bucher, E. (1963), F. Heiniger, J. Muller, Proc. of the 8th
Int. Conf. on Low Temp. Phys. (LT8), R.O. Davies (Hg.),
Butterworths, Washington, S. 153
- Buckel, W. (1981), private Mitteilung
- Burbank, R.D. (1979), R.C. Dynes, J.M. Poate,
J. Low Temp. Phys. 36, 573
- Cadien, F.J. (1977), N. Chencinski, J. Low Temp. Phys. 28, 535
- Chakraborty, B. (1979), P.B. Allen, Phys. Rev. Lett. 42, 736
- Charlesworth, J.P. (1970), I. Macphail, P.E. Madsen,
J. Mater. Sci. 5, 580
- Chu, W.K. (1973), J.W. Mayer, M.A. Nicolet, T.M. Buck,
G. Amsel, F. Eisen, Thin Solid Films 17, 1
- Clogston, A.M. (1961), V. Jaccarino, Phys. Rev. 121, 1357
- Clogston, A.M. (1962), Phys. Rev. Lett. 9, 266
- Cohen, R.W. (1967), G.D. Cody, J.J. Halloran,
Phys. Rev. Lett. 19, 840
- Collver, M.M. (1973), R.H. Hammond, Phys. Rev. Lett. 30, 92
- Corenzwit, E. (1959), J. Phys. Chem. Solids 9, 93
- Cote, P.I. (1977), B.V. Meisel, Phys. Rev. Lett. 39, 102
- Couach, M. (1978), J. Doulat, E. Bonjour, J. Nucl. Mater.
72, 114
- Cox, D.E. (1980), A.R. Sweedler, S. Moehlecke, L.R. Newkirk,
F.A. Valencia, Superconductivity in d- and f-Band Metals,
H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic Press, New York, S. 335

- Dew-Hughes, D. (1975), *Cryogenics* 15, 435
- Dew-Hughes, D. (1980), *J. Phys. Chem. Solids* 41, 851
- Dienes, G.J. (1957), G.H. Vineyard, *Radiation Effects in Solids*, Interscience Publ. Inc., New York
- Dingle, R.B. (1952), *Proc. Roy. Soc.* A211, 517
- Eilenberger, G. (1967), V. Ambegaokar, *Phys. Rev.* 158, 332
- Fähnle, M. (1977), *phys. stat. sol. (b)* 84, 245 und 541
- Fähnle, M. (1979), *phys. stat. sol. (b)* 92, K127
- Fähnle, M. (1981), *Proc. of the 7th Int. Conf. on Magnet Technology*, Karlsruhe, IEEE Trans Magn.
- Farrell, D.E. (1977), B.S. Chandrasekhar, *Phys. Rev. Lett.* 38, 788
- Fisk, Z. (1973), A.C. Lawson, *Solid State Commun.* 13, 277
- Fisk, Z. (1976), G.W. Webb, *Phys. Rev. Lett.* 36, 1084
- Flükiger, R. (1969), P. Spitzli, F. Heiniger, J. Muller, *Phys. Lett.* 29A, 407
- Flükiger, R. (1972), Dissertation, Universität Genf
- Flükiger, R. (1973), K. Yvon, Ch. Susz, R. Roggen, A. Paoli, J. Muller, *J. Less Common Metals* 32, 207
- Flükiger, R. (1974), A. Paoli, J. Muller, *Solid State Commun.* 14, 443
- Flükiger, R. (1977), J.L. Jorda, *Solid State Commun.* 22, 109
- Flükiger, R. (1978), A. Junod, P. Spitzli, J. Muller, Preprint, Universität Genf, unveröffentlicht
- Flükiger, R. (1979), private Mitteilung
- Flükiger, R. (1979), S. Foner, E.J. McNiff Jr., B.B. Schwartz, *J. Magn. Magnetic Mat.* 11, 186
- Flükiger, R. (1979a), S. Foner, E.J. McNiff Jr., O. Fischer, *Solid State Commun.* 30, 723
- Flükiger, R. (1980), S. Foner, E.J. McNiff Jr., *Superconductivity in d- and f-Band Metals*, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic Press, New York, S. 265
- Flükiger, R. (1981), J.L. Jorda, A. Junod, P. Fischer, *Appl. Phys. Comm.* 1
- Flükiger, R. (1981), Workshop WA: "Superconductors for Magnets: Frontiers of Technology", 7th Int. Conf. on Magnet Technology, Karlsruhe

- Foner, S. (1971), E.J. McNiff Jr., T.H. Geballe, R.H. Willens, E. Buehler, Physica 55, 534
- Foner, S. (1976), E.J. McNiff Jr., Phys. Lett. 58A, 318
- Fradin, F.Y. (1976), G.S. Knapp, S.D. Bader, G. Cinader, C.W. Kimball, Superconductivity in d- and f-Band Metals, D.H. Douglass (ed.), Plenum, New York, S. 297
- Fradin, F.Y. (1979), C.L. Wiley, J.W. Downey, Solid State Commun. 30, 737
- Francavilla, T.L. (1977), R.A. Meussner, S.T. Sekula, Solid State Commun. 23, 207
- Freyhardt, H.C. (1981), Workshop WA:
"Superconductors for Magnets: Frontiers of Technology",
7th Int. Conf. on Magnet Technology, Karlsruhe
- Gavaler, J.R. (1972), M.A. Janocko, C.K. Jones, Appl. Phys. Lett. 19, 305 and
Proc. of the 13th Int. Conf. on Low Temp. Phys. (LT13),
D.K. Timmerhaus, W.H. O'Sullivan, E.F. Hammel (Hg.),
Plenum, New York, S. 558
- Ghosh, A.K. (1980), private Mitteilung
- Ghosh, A.K. (1980), M. Strongin, Superconductivity in d- and f-Band Metals, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic Press, New York, S. 305
- Giorgi, A.L. (1978), B.T. Matthias, Phys. Rev. B17, 2160
- Giorgi, A.L. (1978), B.T. Matthias, G.R. Stewart, Solid State Commun. 27, 291
- Giorgi, A.L. (1979), G.R. Stewart, E.G. Sklarz, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Boston Meeting, May 6 - 11, Abstract No. 403, S. 1023
- Giorgi, A.L. (1980), Superconductivity in d- and f-Band Metals, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic Press, New York, S. 223
- Goldberg, I.B. (1975), J. Phys. C8, 1159
- Golovashkin, A.I. (1978), JETP Lett. 26, 74
- Gomersall, I.R. (1974), B.L. Gyorffy, Phys. Rev. Lett. 33, 1286
- Gubanov, A.I. (1957), Sov. Phys. JETP 4, 465

- Guha, A. (1978), M.P. Sarachik, F.W. Smith, L.R. Testardi,
Phys. Rev. B18, 9
- Gurvitch, M. (1977), A.K. Ghosh, C.L. Snead Jr., M. Strongin,
Phys. Rev. Lett. 39, 1102
- Gurvitch, M. (1978), A.K. Ghosh, B.L. Gyorffy, H. Lutz,
O.F. Kammerer, J.S. Rosner, M. Strongin,
Phys. Rev. Lett. 41, 1616
- Gurvitch, M. (1980), A.K. Ghosh, H. Lutz, M. Strongin,
Phys. Rev. B22, 128
- Gurvitch, M. (1980), Superconductivity in d- and f-Band
Metals, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic Press,
New York, S. 317
- Hake, R.R. (1967), Phys. Rev. 158, 356
- Hanak, J.J. (1971), J.I. Gittleman, Physica 55, 555
- Hasegawa, R. (1971), Phys. Lett. A36, 425
- Hardy, G.F. (1953), J.D. Huhn, Phys. Rev. 87, 884
- Hardy, G.F. (1954), J.K. Huhn, Phys. Rev. 93, 1004
- Hartsough, L.D. (1974), J. Phys. Chem. Solids 35, 1691
- Hein, R.A. (1971), J.E. Cox, R.D. Blaugher, R.M. Waterstrat,
E.C. van Reuth, Physica 55, 523
- Ho, K.M. (1978), W.E. Pickett, M.L. Cohen,
Phys. Rev. Lett. 41, 580
- Ho, K.M. (1979), W.E. Pickett, M.L. Cohen,
Phys. Rev. B19, 1751
- Horsch, P. (1976), Solid State Commun. 18, 27
- Horsch, P. (1977), H. Rietschel, Z. Physik B27, 153
- Huang, S.Z. (1979), C.W. Chu, C.S. Ting, Phys. Rev. B20, 2971
- Hulm, J.K. (1972), R.D. Blaugher, Superconductivity in d- and
f-Band Metals, D.H. Douglass (Hg.) AIP-Conf. Proc. Bd. 4, S. 1
- Ischenko, G. (1972), H. Mayer, H. Voit, B. Besslein,
E. Haindl, Z. Physik 256, 176
- Ischenko, G. (1977), Untersuchungen mit Schwerionen an
Supraleitern und Grenzflächen, Physik in unserer Zeit 8, 48
- Ischenko, G. (1977), H. Adrian, S. Klaumünzer, M. Lehmann,
P. Müller, H. Neumüller, W. Szymczak, Phys. Rev. Lett.
39, 43

- Ischenko, G. (1978), S. Klaumünzer, H. Neumüller, H. Adrian,
P. Müller, J. Nucl. Mater. 72, 212
- Izyumov, Yu. A. (1973), Fiz. metal. metalloved. 35, No. 4, 687
- Izyumov, Yu. A. (1975), Z.Z. Kurmaev, Sov. Phys. Usp. 17, 356
- Izyumov, Yu. A. (1976), Z.Z. Kurmaev, Sov. Phys. Usp. 19, 26
- Jarlborg, T. (1977), G. Arbmann, J. Phys. F7, 1635
- Jarlborg, T. (1979), J. Phys. F9, 283
- Jarlborg, T. (1979a), J. Phys. F9, 1065
- Johnson, W.L. (1979), C.C. Tsuei, S.I. Raider,
R.B. Laibowitz, J. Appl. Phys. 50, 4240
- Jorda, J.L. (1978), R. Flükiger, J. Muller,
J. Less Common Metals 62, 25
- Jorda, J.L. (1980), R. Flükiger, J. Muller,
J. Less Common Metals 75, 227
- Jung, P. (1978), Radiation Effects 35, 155
- Junod, A. (1971), J.L. Staudenmann, J. Muller, P. Spitzli,
J. Low Temp. Phys. 5, 25
- Junod, A. (1978), J. Phys. F8, 1891
- Junod, A. (1978), J. Muller, H. Rietschel, E. Schneider,
J. Phys. Chem. Solids 39, 317
- Karkin, A.E. (1976), V.E. Arkhipov, B.N. Goshchitskii,
E.P. Romanov, S.K. Sidorov, phys. stat. sol. (a) 38, 433
- Karkin, A.E. (1978), B.N. Goshchitskii, V.E. Arkhipov,
E.E. Valiev, S.K. Sidorov, phys. stat. sol. (a) 46, K87
- van Kessel, A.T. (1978), H.W. Myron, F.M. Mueller,
Phys. Rev. Lett. 41, 181
- Khan, H.R. (1980), Ch. J. Raub, K. Lüders, G. Roth,
J. Less Common Metals 69, 361
- Kim, Y.B. (1965), C.F. Hempstead, A.R. Strnad,
Phys. Rev. 139, A1163
- Kinchin, G.H. (1955), R.S. Pease, J. Nucl. Energy 1, 200;
Rept. Progr. Phys. 18, 1
- Klaumünzer, S. (1978), Dissertation, Physikalisches Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg

- Klaumünzer, S. (1979), G. Ischenko, H. Adrian, H. Neumüller,
J. Low Temp. Phys. 36, 89
- Klein, B.M. (1978), L.L. Boyer, D.A. Papaconstantopoulos,
L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B18, 6411
- Knapp, G.S. (1976), S.D. Bader, Z. Fisk, Phys. Rev. B13, 3783
- Koch, C.C. (1971), J.O. Scarbrough, Phys. Rev. B3, 742
- Kwo, J. (1980), R.H. Hammond, T.H. Geballe,
J. Appl. Phys. 51, 1726
- Kwo, J. (1981), T.H. Geballe, Phys. Rev. B23, 3230
- Labbé, J. (1966), J. Friedel, J. Phys. (Paris) 27, 153
- Labbé, J. (1970), E-C. van Reuth, Phys. Rev. Lett. 24, 1232
- Lam, P.K. (1981), M.L. Cohen, Phys. Lett. 81A, 457
- Lambert, S.E. (1980), M.B. Maple, A.R. Sweedler,
S. Moehlecke, J. Low Temp. Phys. 41, 653
- Lanford, W.A. (1978), P.H. Schmidt, J.M. Rowell, J.M. Poate,
R.C. Dynes, P.D. Dernier, Appl. Phys. Lett. 32, 339
- Laves, F. (1956), Theory of Alloy Phases, American Society
of Metals, Cleveland, S. 183
- Lee, T.K. (1977), L. Birman, S.J. Williamson,
Phys. Rev. Lett. 39, 839
- Lehmann, M. (1977), Diplomarbeit, Physikalisches Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
- Lehmann, M. (1979), H. Adrian, J. Bieger, V. Brückner,
W. Harrer, G. Ischenko, P. Müller, W. Steudtner,
Verhandl. DPG (VI) 14, 243
- Lehmann, M. (1980), G. Saemann-Ischenko, H. Adrian, J. Bieger,
P. Müller, C. Nölscher, G. Linker, O. Meyer,
Verhandl. DPG (VI) 15, 432
- Lehmann, M. (1980a), G. Saemann-Ischenko, H. Adrian,
J. Bieger, P. Müller, Radiation Effects 46, 227
- Lehmann, M. (1980b), E.L. Haase, G. Saemann-Ischenko,
Progress Report, Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik
des Instituts für Angewandte Kernphysik, KfK 3051,
Karlsruhe, S. 97

- Lehmann, M. (1980c), H. Adrian, J. Bieger, C. Nölscher,
L. Söldner, G. Saemann-Ischenko, Bericht über das BMFT-
Verbundtreffen "Komplementäre Methoden und Defekte", Konstanz, S.
- Lehmann, M. (1981), H. Adrian, J. Bieger, P. Müller,
C. Nölscher, G. Saemann-Ischenko, E.L. Haase,
Solid State Commun. 39, 145
- Lehmann, M. (1981a), G. Saemann-Ischenko, H. Adrian,
C. Nölscher, Proc. of the 16th Int. Conf. on Low Temp.
Phys. (LT16), Los Angeles
- Lehmann, M. (1981), G. Saemann-Ischenko,
Phys. Lett. A, eingereicht
- Lie, S.H. (1980), J.P. Carbotte, Solid State Commun. 34, 599
- Lie, S.G. (1980a), J.P. Carbotte, Solid State Commun. 35, 127
- Linker, G. (1976), O. Meyer, Solid State Commun. 20, 695
- Linker, G. (1981), Dissertation, Universität Karlsruhe,
Report KfK 3146
- Lucasson, P. (1975), Fundamental Aspects of Radiation Damage
in Metals, Gatlinburg, ERDA-CONF-751 006, S. 42
- Lutz, H. (1976), H. Weismann, O.F. Kammerer, M. Strongin,
Phys. Rev. Lett. 36, 1576
- Maki, K. (1964), Physics 1, 127
- Marchenko, V.A. (1973), Sov. Phys. Solid State 15, 1261
- Markowitz, D. (1963), L.P. Kadanoff, Phys. Rev. 131, 563
- Mattheiss, L.F. (1975), Phys. Rev. B12, 2161
- Mattheiss, L.F. (1978), L.R. Testardi, W.W. Yao,
Phys. Rev. B17, 4640
- Mattheiss, L.F. (1979), L.R. Testardi, Phys. Rev. B20, 2196
- Mattheiss, L.F. (1981), W. Weber, Phys. Rev. B., im Druck
- Matthias, B.T. (1954), T.H. Geballe, S. Geller,
E. Corenzwit, Phys. Rev. 95, 1435
- Matthias, B.T. (1955), Phys. Rev. 97, 74
- McMillan, W.L. (1968), Phys. Rev. 167, 331
- Meisel, L.V. (1979), P.J. Cote, Phys. Rev. B19, 4514
- Meyer, O. (1977), B. Seeber, Solid State Commun. 22, 603
- Meyer, O. (1978), G. Linker, R. Smithey, Progress Report,
Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, KfK 2670,
Karlsruhe, S. 106

- Meyer, O. (1978), J. Nucl. Mater. 72, 182
- Meyer, O. (1980), Radiation Effects 48, 51
- Meyer, O. (1980), G. Linker, J. Low Temp. Phys. 38, 745
- Meyer, O. (1981), private Mitteilung
- Milewits, M. (1976), S.J. Williamson, H. Taub,
Phys. Rev. B13, 5199
- Mitchell, T.E. (1975), G. Das, E.A. Kenik, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, ERDA-CONF-75 1006, S. 73
- Moehlecke, S. (1977), Dissertation, Universität Campinas, Brasilien
- Moehlecke, S. (1978), D.E. Cox, A.R. Sweedler,
J. Less Common Metals 62, 111
- Moehlecke, S. (1980), A.R. Sweedler, D.E. Cox,
Phys. Rev. B21, 2712
- Mooij, J.H. (1973), phys. stat. sol. (a) 17, 521
- Morin, F.J. (1963), J.P. Maita, Phys. Rev. 129, 1115
- Mott, N.F. (1936), Proc. Roy. Soc. London A153, 699
- Mott, N.F. (1971), E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University, Oxford
- Mukherjee, M.N. (1978), J. Baixeras, Phys. Lett. 68A, 375
- Mukherjee, M.N. (1979), Solid State Commun. 30, 167
- Muller, J. (1980), Rep. Prog. Phys. 43, 641
- Müller, P. (1976), G. Ischenko, J. Appl. Phys. 47, 2811
- Müller, P. (1976), G. Ischenko, F. Gabler, Ion Beam Surface Layer Analysis, O. Meyer, G. Linker, F. Käppeler (Hg.), Plenum, New York, S. 265
- Müller, P. (1978), W. Szymczak, G. Ischenko,
Nucl. Instr. Meth. 149, 239
- Müller, P. (1980), Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
- Müller, P. (1980a), Nuclear Physics Methods in Materials Research, H. Jex, F. Rauch (Hg.), Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, S. 82
- Müller, P. (1980), G. Ischenko, H. Adrian, J. Bieger,
M. Lehmann, E.L. Haase, Superconductivity in d- and f-Band Metals, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic Press, New York, S. 369

- Nakayama, I. (1978), T. Tsuneto, Progr. Theor. Phys. 59, 1418
- Neumüller, H. (1977), M. Lehmann, G. Ischenko, S. Klaumünzer, H. Adrian, Phys. Lett. 62A, 446
- Neuringer, L.J. (1966), Y. Shapira, Phys. Rev. Lett. 17, 81
- Nölscher, C. (1980), Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
- Nölscher, C. (1980), W. Schmidt, K. Brenner, V. Brückner, M. Lehmann, P. Müller, G. Saemann-Ischenko, Nuclear Physics Methods in Materials Research, H. Jex, F. Rauch (Hg.), Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, S. 349
- Nölscher, C. (1981), P. Müller, H. Adrian, M. Lehmann, G. Saemann-Ischenko, Z. Physik B41, 291
- Noolandi, J. (1977), L.R. Testardi, Phys. Rev. B15, 5462
- Norgett, M.J. (1974), M.T. Robinson, I.M. Torrens, Nucl. Eng. Design 33, 50
- Ohkawa, F.J. (1978), J. Phys. Soc. Jpn. 44, 4
- Oota, A. (1980), K. Yanagida, S. Noguchi, Japanese J. Appl. Phys. 19, 905
- Orlando, T.P. (1979), E.J. McNiff Jr., S. Foner, M.R. Beasley, Phys. Rev. B19, 4545
- Pan, V.M. (1975), V.G. Prokhorov, Fiz. metal. metalloved. 40, No. 5, 920
- Pande, C.S. (1977), Solid State Commun. 24, 241
- Pande, C.S. (1978), J. Nucl. Mater. 72, 83
- Pande, C.S. (1980), Superconductivity in d- and f-Band Metals, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Academic, New York, S. 349
- Papaconstantopoulos, D.A. (1980), D.U. Gubser, B.M. Klein, L.L. Boyer, Phys. Rev. B21, 1326
- van der Pauw, L.J. (1958), Philips Res. Repts. 13, 1
- Pflüger, J. (1979), O. Meyer, Solid State Commun. 32, 1143
- Pickett, W.E. (1979), K.M. Ho, M.L. Cohen, Phys. Rev. B19, 1734

- Pickett, W.E. (1980), Superconductivity in d- and f-Band Metals, H. Suhl und M.B. Maple (Hg.), Academic Press, New York, S. 77
- Pickett, W.E. (1980a), Phys. Rev. B21, 3897
- Pinski, F.J. (1978), P.B. Allen, W.H. Butler, Phys. Rev. Lett. 41, 431
- Poate, J.M. (1975), L.R. Testardi, A.R. Storm, W.M. Augustyniak, Phys. Rev. Lett. 35, 1290
- Poate, J.M. (1976), R.C. Dynes, L.R. Testardi, R.H. Hammond, Phys. Rev. Lett. 37, 1308
- Postnikov, V.S. (1977), V.V. Postnikov, V.S. Zheleznyi, phys. stat. sol. (a) 39, K21
- Rainer, D. (1973), G. Bergmann, U. Eckhardt, Phys. Rev. B8, 5324
- Rainer, D. (1974), G. Bergmann, J. Low Temp. Phys. 14, 501
- Raychaudhury, M. (1978), P. Chatterjee, S. Chatterjee, phys. stat. sol. (b) 90, 609
- Reichelt, K. (1974), Vakuum-Technik 24, 1
- van Reuth, E. (1967), N. Poulis, Phys. Lett. 25A, 390
- van Reuth, E. (1966), R. Waterstrat, R. Blaugher, R. Hein, J. Cox, Proceedings of the Tenth Int. Conf. on Low Temp. Physics (LT10), M.P. Malkow (Hg.), Vimiti Publ. House, Moskau, Bd. II.B., S. 132
- Rietschel, H. (1980), H. Winter, Phys. Rev. Lett. 43, 1256
- Rietschel, H. (1980a), H. Winter, Int. Phys. Conf. Ser. No. 55, 551
- Rullier, F. (1980), S. Paidassi, Y. Quéré, J. Phys. (Paris) 41, 515
- Rullier-Albenque, F. (1981), Y. Quéré, Phys. Lett. 81A, 232
- Ruvalds, J. (1979), C.M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. 43, 1263
- Ruvalds, J. (1979), L.M. Khan, Phys. Lett. 70A, 477
- Sarachik, M.P. (1963), G.E. Smith, J.H. Wernick, Can. J. Phys. 41, 1542
- Schneider, U. (1980), Diplomarbeit, Universität Karlsruhe

- Schweiss, B.P. (1976), B. Renker, E. Schneider, W. Reichardt,
Superconductivity in d- and f-Band Metals, D.H. Douglass
(Hg.), Plenum, New York, S. 189
- Shen, L.Y.L. (1972), Phys. Rev. Lett. 29, 1082
- Sigmund, P. (1969), Radiation Effects 1, 15
- Skvortsov, A.I. (1978), Y.V. Schemeljov, V.E. Klepatski,
B.M. Levitski, J. Nucl. Mater. 72, 198
- Söldner, L. (1980), Diplomarbeit, Physikalisches Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
- Somekh, R.E. (1975), J. Phys. F5, 713
- Soukoulis, C.M. (1980), J. Ruvalds,
J. Low Temp. Phys. 40, 89
- Svechnikov, V.N. (1972), Yu. A. Kocherzhinsky, L.M. Yupko,
Lectures Acad. Sci. Ukr. SSR, Ser. A, No. 6, S. 566
- Sweedler, A.R. (1974), D.G. Schweitzer, G.W. Webb,
Phys. Rev. Lett. 33, 168
- Sweedler, A.R. (1975), D.E. Cox, Phys. Rev. B12, 147
- Sweedler, A.R. (1977), S. Moehlecke, R.H. Jones,
R. Viswanathan, D.C. Johnston, Solid State Commun. 21, 1007
- Sweedler, A.R. (1978), D.E. Cox, S. Moehlecke,
J. Nucl. Mater. 72, 50
- Tarutani, Y. (1977), M. Kudo, J. Less Common Metals 55, 221
- Tarutani, Y. (1980), K. Yamada, U. Kawabe,
Appl. Phys. Lett. 37, 239
- Testardi, L.R. (1971), J.J. Hauser, M.H. Read,
Solid State Commun. 9, 1829
- Testardi, L.R. (1973), Physical Acoustics X, W.P. Mason,
R.N. Thurston (Hg.), Academic Press, New York, S. 193
- Testardi, L.R. (1976), J.M. Poate, H.J. Levinstein,
Phys. Rev. Lett. 37, 637
- Testardi, L.R. (1977), J.M. Poate, Phys. Lett. 64A, 117
- Testardi, L.R. (1977), J.M. Poate, H.J. Levinstein,
Phys. Rev. B15, 2570
- Testardi, L.R. (1977a), J.M. Poate, W. Weber,
W.M. Augustyniak, J.H. Barrett, Phys. Rev. Lett. 39, 716
- Testardi, L.R. (1978), L.F. Mattheiss, Phys. Rev.
Lett. 41, 1612

- Ting, C.S. (1979), T.M. Snyder, S.J. Williamson,
J. Low Temp. Phys. 36, 531
- Tsuei, C.C. (1978), Solid State Commun. 27, 691
- Tsuei, C.C. (1978), S. von Molnar, J.M. Coey,
Phys. Rev. Lett. 41, 664
- Tsuei, C.C. (1980), Superconductivity in d- and f-Band Metals, H. Suhl, M.B. Maple (Hg.), Plenum, New York, S. 233
- Varma, C.M. (1976), R.C. Dynes, Superconductivity in d- and f-Band Metals, D.H. Douglass (Hg.), Plenum Press, New York, S. 507
- Vieland, L.J. (1968), A.W. Wicklund, Phys. Rev. 166, 424
- Viswanathan, R. (1974), Mat. Res. Bull. 9, 277
- Viswanathan, R. (1974), C.T. Wu, H.L. Luo, G.W. Webb,
Solid State Commun. 14, 1051
- Viswanathan, R. (1978), R. Caton, Phys. Rev. B18, 15
- Viswanathan, R. (1978), R. Caton, C.S. Pande,
Phys. Rev. Lett. 41, 906
- Voronova, I.V. (1978), N.N. Mihailov, G.V. Sotnikov,
V. Ju. Zaikin, J. Nucl. Mater. 72, 129
- Waterstrat, R.M. (1966), E.C. van Reuth,
Trans. Met. AIME 236, 1232
- Webb, G.W. (1977), S. Moehelcke, A.R. Sweedler,
Mat. Res. Bull. 12, 657
- Webb, G.W. (1977), Z. Fisk, J.J. Engelhardt, S.D. Bader,
Phys. Rev. B15, 2624
- Weber, W. (1981), private Mitteilung
- Weger, M. (1973), I.B. Goldberg, Solid State Physics,
H. Ehrenreich, F-Seitz, D. Turnbull (Hg.), Academic Press, New York, S. 1
- Werthamer, N.R. (1966), E. Helfand, P.C. Hohenberg,
Phys. Rev. 147, 295
- Werthamer, N.R. (1969), Superconductivity, R.E. Parks (Hg.), Marcel Dekker, New York, S. 321

- Wiesmann, H. (1977), M. Gurvitch, H. Lutz, A. Ghosh,
B. Schwarz, M. Strongin, P.B. Allen, J.W. Halley,
Phys. Rev. Lett. 38, 782
- Wiesmann, H. (1978), M. Gurvitch, A.K. Ghosh, H. Lutz,
K.W. Jones, A.N. Goland, M. Strongin, J. Low Temp.
Phys. 30, 513
- Wiesmann, H. (1978a), M. Gurvitch, A.K. Ghosh, H. Lutz,
O.F. Kammerer, M. Strongin, Phys. Rev. B17, 122
- Willens, R.H. (1969), T.H. Geballe, A.C. Gossard,
J.P. Maita, A. Menth, G.W. Hull Jr., R.R. Soden,
Solid State Commun. 7, 837
- Williamson, S.J. (1976), M. Milewits, Superconductivity
in d- and f-Band Metals, D.H. Douglass (Hg.), Plenum,
New York, S. 551
- Wilson, A.H. (1938), Proc. Roy. Soc. London 167, 580 und
A.H. Wilson, Theory of Metals, Cambridge University,
Cambridge, 1954
- Wolf, E.L. (1980), J. Zsaszdzinski, G.B. Arnold, D.F. Moore,
J.M. Rowell, R.M. Beasley, Phys. Rev. B22, 1214
- Woodard, D.W. (1964), G.D. Cody, Phys. Rev. 136, 166A
- Ziman, J.M. (1960), Electrons and Phonons, Clarendon Press,
Oxford
- Ziman, J.M. (1961), Phil. Mag. 6, 1013

Danksagung

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets förderndes Interesse an ihrem Fortgang und die angenehme Atmosphäre der Zusammenarbeit.

Herrn Dr. E.L. Haase, Institut für Angewandte Kernphysik (IAK) des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK) bin ich für die Herstellung der Mo_3Ge - und Mo_3Si -Schichten und die Dünnschicht-Röntgenuntersuchungen zu großem Dank verpflichtet, ebenso Dr. O. Meyer und Dr. G. Linker (IAK, KfK), die mir die Nb_3Al -Filme überließen. Für die Bereitstellung der Nb_3Sn -Proben danke ich Dr. H.F. Braun, Universität Gießen, sowie meinem Kollegen Dipl.-Phys. Christoph Nölscher und für Unterstützung bei der Präparation der Mo-Re-Proben Dr. H.R. Khan, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd, sowie Herrn B. Reiß, Siemens AG, Erlangen.

Prof. Dr. W. Buckel, Universität Karlsruhe, war freundlicherweise bereit, die Meßergebnisse ausführlich mit mir zu diskutieren, ebenso Dr. R. Flükiger, Institut für Technische Physik (KfK). Dr. W. Weber (IAK, KfK) erläuterte mir Fragen im Zusammenhang mit Bandstrukturrechnungen.

Einen großen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit haben die Kollegen unserer Arbeitsgruppe aufgrund ihres Einsatzes bei der Vorbereitung der Experimente und bei den zahlreichen Tag- und Nachtschichten während der Strahlzeiten: Dr. H. Adrian, R. Behrle, Dipl.-Phys. J. Bieger, F. Bömmel, K. Brenner, Dipl.-Phys. V. Brückner, Dipl.-Phys. G. Hertel, R. Knauf, F. Löffler, Dipl.-Phys. K. Müller, Dr. P. Müller, R. Müller, Dipl.-Phys. C. Nölscher, Dipl.-Phys. W. Rösner, Dipl.-Phys. W. Schmidt, W. Schubert, Dipl.-Phys. L. Söldner, Dipl.-Phys. W. Steudtner, G. Voit, W. Woznik, Dipl.-Phys. A. Zsida.

Dem technischen Personal des Physikalischen Instituts danke ich für die Arbeiten während der Bestrahlungen, zur Versorgung mit flüssigem Helium und für die Werkstattarbeiten, weiterhin danke ich unserer Sekretärin Frau H. Löhner und

für die Zeichen- und Fotoarbeiten Frau G. Chucholowius, sowie Frau C. Cetin für die sorgfältige Reinschrift dieser Arbeit.

Last, but not least möchte ich meinen Eltern herzlich danken, die mir das Studium der Physik ermöglichten.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Lebenslauf

08. 11. 1949	in Coburg/Bayern geboren Eltern: Joachim Lehmann, Kaufmann und Ehefrau Gunda, geb. Knauer Bekenntnis: evangelisch-lutherisch
1956 - 1960	Besuch der Volksschule in Weidhausen bei Coburg
1960 - 1969	Besuch des mathematisch-naturwissenschaft- lichen Gymnasiums Ernestinum in Coburg Abitur im Juni 1969
Juli 1969 - Juni 1971	Ableistung des Wehrdienstes als Polizei- vollzugsbeamter im Bundesgrenzschutz (15. /GSG 2)
Oktober 1971	Immatrikulation für das Fach Physik an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen- Nürnberg
Februar 1974	Vordiplom im Fach Physik
September 1975 - Juli 1977	Diplomarbeit am Physikalischen Institut bei Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko
Juli 1977	Diplomprüfung im Fach Physik
05. August 1977	Eheschließung mit Renate Bechauf
Seit August 1977	Wissenschaftlicher Mitarbeiter nach BAT am Physikalischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg
02. 09. 1981	Geburt der Tochter Marina Vanessa

